

大连市人民政府资助出版

纳米表面工程 及力学

© 周霞 朱祎国 杨春秋 编著

NAMI BIAOMIAN GONGCHENG JI LIXUE



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

本书由

大连市人民政府资助出版

**The published book is sponsored
by the Dalian Municipal Government**

大连市人民政府资助出版

纳米表面工程及力学

Nano Surface Engineering & Mechanics

周 霞 朱祎国 杨春秋 编著



机械工业出版社

本书系统地介绍了纳米表面工程及其相关力学问题,属于新型表面纳米结构材料与力学等学科交叉领域的书籍。全书共分8章。在纳米表面工程方面,内容涉及表面工程、纳米材料的制备技术与结构特性、纳米表面工程内涵及表面纳米化技术的基本原理、表面纳米结构材料的制备方法 & 结构特征和功能特性尤其是力学特性。在与纳米表面工程相关的力学问题方面,内容涉及纳米薄膜/涂层材料微结构表征、纳米结构表层材料的力学行为 & 其强化理论、纳米实验力学、纳米表面工程与失效分析及控制、纳米材料设计 & 其纳米力学性能计算基础等内容。此外,书中还全面地介绍了当前纳米表面工程 & 其相关力学问题具有实用价值的研究成果,这对于设计开发力学性能优异的新型表面纳米结构材料、推动纳米科技在表面工程乃至再制造工程中的应用具有重要意义。

本书可作为高等学校力学、材料类专业研究生的教材和高年级本科生的参考书,同时也可供相关专业科研、教学和工程技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米表面工程及力学 / 周霞, 朱祎国, 杨春秋编著. —北京: 机械工业出版社, 2012. 10

大连市人民政府资助出版

ISBN 978-7-111-36954-7

I. ①纳… II. ①周…②朱…③杨… III. ①纳米材料—研究
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 257135 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑: 赵志鹏 责任编辑: 赵志鹏 邹云鹏

责任校对: 刘志文 封面设计: 张 静

责任印制: 刘 岚

北京圣夫亚美印刷有限公司印刷

2012 年 10 月第 1 版第 1 次印刷

169mm × 239mm · 16.25 印张 · 335 千字

0 001—1500 册

标准书号: ISBN 978-7-111-36954-7

定价: 39.80 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线: 010-88361066

机工官网: www.cmpbook.com

读者购书热线: 010-68326294

机工官博: weibo.com/cmp1952

010-88379203

金书网: www.golden-book.com

封面无防伪标均为盗版

教育服务网: www.cmpedu.com

前 言

2000 年才提出的“纳米表面工程”的概念,是指将纳米材料和纳米技术与传统表面工程相结合,通过表面纳米化技术或手段,改变固体材料表面的形态、成分、结构等,从而赋予表面全新功能的系统工程。在纳米表面工程中,传统意义上的基体主要起载体作用,而组装、构筑或固化在表面上的分子有序膜、纳米结构、纳米薄膜或涂层等是实现其功能或性能的主体。由于材料在超高温、超低温、超高载或疲劳腐蚀环境等特殊条件下服役的情况越来越多,而纳米材料在力、电、声、光、热、磁方面表现出与宏观材料不同的优良特性,因此传统材料表面纳米化显得特别重要。纳米结构薄膜或涂层可望在耐高温抗氧化、减摩自润滑、超硬耐磨、导电和电磁屏蔽、生物及智能材料等众多领域获得广泛的应用,其应用前景不可估量。物理学家对原子尺度的薄膜和有序纳米阵列生长动力学,化学家和材料科学家对微/纳米结构薄膜材料的制备及应用,力学科学家对纳米薄膜的小尺度力学行为等,都极为关注,相关研究与开发工作甚为活跃,重大突破层出不穷,成为近年来凝聚态物理、材料科学及微/纳米力学领域十分重要的前沿方向。

随着人类对纳米科技将成为 21 世纪主导技术的认识加深,人们越来越迫切地需要了解和掌握纳米科学技术的基本知识和发展趋势,为我国在社会、经济、科学技术等全方位实现跨越式发展奠定坚实基础。纳米表面工程及其相关微/纳米力学问题的探索是纳米科学技术的一个重要方面。我国科学家在纳米表面工程、微/纳米力学等相关研究领域也开展了比较深入、系统的研究,并取得了一系列的突破性进展,但无论是从事纳米表面工程研究与开发工作的科技工作者和企业家,还是对微/纳米力学及应用有兴趣的学者、大学生和研究生等各类人士,都急需对纳米表面工程及其中的力学问题有一个比较深入的了解。为了全面分析已经取得的大量成果,正确把握纳米表面工程及其中最基本的微/纳米力学研究的未来发展方向,促进和开拓纳米材料独特性能在表面工程中的实际应用,出版一本全面论述纳米表面工程及相关微/纳米力学的高质量专著是非常必要的。

目前纳米表面工程发展较快的领域有两个:一个是功能纳米薄膜和迭层膜的制备,它使薄膜的力学、电学、磁学及光学性能等成倍提高;另一个领域是将金属或非金属的纳米级颗粒应用到各种传统、常用的表面工程技术中。由于纳米表面工程是一个综合、交叉、系统的新兴学科,可以说其研究与应用目前还处于初级阶段,在纳米表面工程技术的基本原理、纳米结构表层的制备方法及表面研究等方面还有待进行深入研究。表面研究的内容一般分为表面结构形态的观察和表面性质的测量。在传统的表面结构层的研究中,表面结构形态的观察在微观尺度上进行,而许多表面性质,如表面力学性质的测量却是在宏观范围内进行,因此

难以准确揭示表面层结构与其表面性质的内在联系。为了适应目前国内纳米结构表层材料结构及力学行为研究的需要,作者根据几年来的教学体会和科研工作经验,参考了国内外大量文献资料,主要以纳米结构表层材料的制备、微观结构表征与微/纳米力学性能测试、纳米结构与力学性能优化设计及典型应用为主线编写了此书。本书不仅系统讲述了纳米表面工程的原理与技术,还用较多的篇幅介绍了纳米结构表层材料的力学行为及典型应用,旨在体现纳米表面工程作为系统工程的理念。希望本书为我国纳米科技工程实用化的科学研究与技术进步贡献一份力量。

主编周霞自担任大连理工大学工程力学系生物与纳米力学实验室主任以来,与研究室的其他同志一直致力于纳米薄膜/涂层制备、微观结构表征、宏微观力学性能及应用等方面的研究与开发,并取得了有意义的结果,受到国内外同行的关注。在此基础上,编著者参阅大量国内外相关科技文献与资料,总结国内外最新科研进展,充分融入编著者多年在科研工作中取得的成果和积累,探索性地编写了这本关于纳米表面工程及力学的交叉学科专著。全书共分8章。第1章简要介绍了表面工程的定义与内涵及与表面工程相关的一些基本概念,在简要介绍固体表面特性及表面层(包括改性层和涂层)结构特点的基础上,依次向读者讲述了表面工程的核心——最新表面工程技术及其系统设计方法、表面工程所涉及的表面层表征测试及其界面力学性能分析方法等,最后介绍了表面工程的应用与发展动向且阐述了其与纳米表面工程的关系。第2章侧重讲述了纳米表面工程及其基本的力学问题。在明确纳米科技及其给传统的表面工程的发展带来一系列变化等内容的基础上,理解纳米表面工程是为适应上述变化而建立起来的新学科,它具有特定的内涵、特点以及力学问题,主要内容包括:纳米科技的内涵及与表面工程相关的研究进展,如纳米改性层和涂镀层及薄膜的设计、合成等,纳米表面工程的有关基本概念与内涵,纳米材料尤其是低维纳米材料的制备与表面修饰,几种最新实用的表面纳米化技术原理与应用以及纳米表面工程中的力学问题。第3章介绍了纳米表面改性层及纳米薄膜/涂覆层的结构及其表征。在介绍了三种典型的纳米表面及涂覆层即金属材料表面纳米化涂层、纳米薄膜、纳米复合涂(镀)层结构特征的基础上,讲述了X射线衍射技术、电子显微技术、探针显微技术及拉曼光谱物相分析技术等四种基本表征技术的原理、结构表征方法及适用范围,最后总结了纳米表面及涂覆层结构表征的内容、相应的表征方法及应用实例。第4章主要介绍了薄膜生长过程及其内应力的演化。提出了薄膜生长过程新模型,在新模型中考虑了薄膜生长过程中原子的三个动力学过程:原子沉积、原子扩散及原子脱附,并且认为这三个过程是相互独立的。在此基础上,本章还对薄膜初期生长过程及其影响因素、整个薄膜生长的三维蒙特卡罗模拟以及膜生长过程中的内应力演化等进行了系统的介绍。第5章主要介绍了纳米表面及涂覆层的宏微观力学性能及其强化机理。讲述了金属表面纳米改性层、纳米薄膜、纳米复合涂覆层的力学性能及其强化机理,还着重介绍了超硬纳米薄膜具有超高硬度和超高模量的致硬机理。第6章介绍了表面及涂覆层纳米力学性能的实

验表征。内容主要涉及实验纳米力学,重点介绍纳米压痕和划痕技术及其测试过程中力学现象的分析、微/纳米力学性能的测试及其在纳米表面工程中的应用实例。第7章以接触疲劳失效情况为例,介绍了作者在纳米表面工程与失效分析及控制关系方面的研究成果,即根据材料表面失效机理,通过对工程构件所受应力和失效关系的分析,采用纳米表面工程技术制备微/纳米涂层,以显著改善材料表面宏观力学性能。第8章结合纳米材料设计、多尺度计算模拟与理论分析研究结果以及实例分析,重点介绍了纳米涂层/薄膜微观结构优化控制理论基础、研究方法以及制备工艺力学问题,从而达到纳米涂层/薄膜性能可控的目的。这对于纳米结构涂层的设计、制备工艺、微观结构及性能之间关系的理解具有重要指导意义。

本书由大连理工大学周霞副教授主编。在本书的编撰过程中,大连理工大学工业装备结构分析国家重点实验室下属生物与纳米力学实验室的同志参与了编写工作,朱祎国副教授组织了本书第4章的编写,杨春秋在全书内容整理及核对等方面做了许多的工作,吴承伟老师对于本书的撰写提供了宝贵的建议;大连新重表面工程有限公司的曲国辉高工、卜立杰高工等提供了不少资料。此外,我的学生宿德鹏、钱峰、李红彩、唐占飞、高岚、牟睿敏、张仁杰、赵昌美、蹇耕等参与了资料编辑、图表绘制、文字录入等工作。特此表示感谢。

本书由大连市人民政府资助出版。本书相当一部分内容是编著者及其所在生物与纳米力学实验室几年来的研究及教学成果,这些成果是多年来在国家科技部高技术研究发展863计划项目(2006AA11A1A6)、国家科技支撑计划项目(2006BAE04B05-4-1)、国家自然科学基金(11272072)、辽宁省自然科学基金(201102040)、大连市科技创新项目(2010I5014)以及大连理工大学教学改革基金项目支持下取得的,在此一并表示衷心感谢。还要特别感谢机械工业出版社高水平著作出版基金对本书的资助。

纳米表面工程及其相关微/纳米力学的研究发展十分迅速,新的成果不断涌现,文献资料浩瀚无边,限于编著人员水平,书中难免有疏漏与不妥甚至错误之处,恳请专家和读者批评指正!

大连理工大学运载工程与力学学部工程力学系工业装备结构分析国家重点实验室
大连理工大学工程力学系生物与纳米力学实验室

周霞

2012年9月

目 录

前言

第 1 章 表面工程概述	1
1.1 表面工程的定义与内涵	1
1.2 固体表面的原子结构及物理化学特性	4
1.3 与表面工程相关的实际表面层的结构与特点	7
1.4 表面技术及其最新进展	9
1.5 表面工程测试分析与界面力学研究方法	16
1.6 表面工程的应用进展及发展动向	23
参考文献	25
第 2 章 纳米表面工程及其基本力学问题	27
2.1 纳米科技与纳米表面工程	27
2.2 纳米科技及其在纳米表面工程中的研究热点	28
2.3 纳米表面工程基本力学问题	37
2.4 表面纳米化基本原理及应用	38
2.5 纳米表面工程研究及应用现状	61
参考文献	65
第 3 章 纳米表面及涂覆层的结构及其表征	72
3.1 引言	72
3.2 纳米表面及涂覆层的微观结构	73
3.3 纳米表面及涂覆层的表征技术	90
3.4 纳米表面及涂覆层的微观结构表征研究进展	109
参考文献	112
第 4 章 纳米薄膜生长过程蒙特卡罗模拟与薄膜残余应力	118
4.1 引言	118
4.2 薄膜生长初期的蒙特卡罗模拟	119
4.3 薄膜生长的三维蒙特卡罗模拟	124
4.4 薄膜残余应力	127
4.5 纳米薄膜模拟存在的问题与发展方向	134
参考文献	135
第 5 章 纳米表面及涂覆层的力学性能	140
5.1 引言	140
5.2 金属表面自身纳米化改性层的力学性能	141
5.3 超硬纳米薄膜的力学性能	145

5.4 几种典型的纳米复合涂覆层的强化机理	154
参考文献	159
第6章 表面及涂覆层纳米力学性能实验表征	163
6.1 纳米力学概述	163
6.2 纳米压痕力学	164
6.3 纳米划痕力学	172
6.4 纳米压痕和划痕力学在表面工程中的应用	176
参考文献	180
第7章 纳米表面工程与失效分析及控制	184
7.1 固体表面的接触力学与疲劳失效	184
7.2 凸轮/挺柱接触疲劳失效分析及控制实例	197
参考文献	209
第8章 纳米材料设计与力学性能预测及控制	211
8.1 引言	211
8.2 纳米材料的设计与计算方法	213
8.3 纳米晶体材料微细观结构设计及其力学性能预测	222
8.4 耐磨微/纳米结构涂层性能控制实例	234
参考文献	239

第 1 章 表面工程概述

1.1 表面工程的定义与内涵

表面工程属于一门新型的应用科学领域。虽然在表面工程领域的技术研究与应用可以追溯到远古，但表面工程作为一门独立的学科仅有二十几年的历史。表面工程的概念最初由英格兰伯明翰大学教授汤·贝尔（Tom Bell）于 1983 年提出，现已发展成为跨学科的边缘性、综合性、复合性学科，且在各个领域发挥着越来越重要的作用。

表面工程为表面新型材料的研制、产品的维修与再制造乃至新设备的开发提供了重要的技术基础和保证。作为表面工程核心的表面技术既可作用于金属也可作用于非金属，而且使得各种表面新型材料如复合材料的形成成为可能。表面工程在各个领域得到广泛应用，包括从日用的装饰性油漆和涂料以及浴室的防护性薄膜，到航空航天领域使用的耐高温、耐磨损等特殊功能性薄层。

尽管表面工程学科的发展与应用范围之广、速度之快、影响力之大是人们所始料未及的，但是表面工程的不断发展与完善尚需要在以下三方面致力进行：完善表面工程发展的科学理论基础；明确表面工程的内涵；明确表面工程与其他相关学科之间的区别与联系。因此，如何正确理解表面工程，如何有效学习和研究表面工程学科体系，以及随着表面工程的动态发展如何不断完善表面工程的基础理论等问题需要重点研究。本章的这一节及其他部分将对上述问题进行简要的回顾与解释。

所谓“工程”，在过去只是指一种技能或技巧，而目前则具有几种非常相近的含义，即涉及材料的形状或性能设计及其制备工艺。工程学原本是指建筑防御工事、防御系统要塞及其他要素等技术，后来在 18~19 世纪的欧洲有了军事工程和民用工程之分。现代工程的概念已经演化为各种类型结构的设计与构造，并且因为融入了人类进行理论及应用研究的知识而被拓宽，出现了诸如民用工程、水利工程、海事工程、地质工程、环境工程、化学工程、生物医学工程、基因工程、电子工程、可靠性工程、计算工程、设计工程、通信工程、航空工程、材料加工工程、机械工程、腐蚀及其他类型工程等的明显分支。目前应用广泛的材料工程就是一门涉及材料结构、具有可设计与再生性能新材料的改进与获取研究的技术学科，其目的在于采用经济而又能为社会所接受的生产工艺、加工工艺控制材料的结构、性能和形状以达到使用要求。

由上述解释不难看出，材料工程学不仅研究各种材料包括复合材料的设计和组织结构，也包括材料表面性能的提高或改性等特定问题的研究。基于材料工程

学,表面工程这一概念第一次在20世纪80年代的英国被提出,最初主要涉及焊接及热喷涂方面的内容,随着表面技术和其他相关学科的发展,目前已快速发展成为一门独立的、多学科交叉的体系。近年来已经举行了许多次有关表面工程及相关科学技术领域的国际会议,相关的国际期刊也由最初的“Surface Engineering”季刊增加到多种有影响力的专业期刊(如“Surface and Coatings Technology”“Key Engineering Materials”“Thin Solid Films”“Applied Surface Science”“Surface Engineering and Applied Electrochemistry”等)。此外,表面工程与其他相关学科的交叉渗透还形成了新的边缘学科如纳米表面工程、纳米力学、纳米摩擦学、表面与界面力学等。

广义上讲,凡是涉及材料表面结构改进与性能强化的科学问题,如新型表面材料的优化设计与制备加工、表面结构与性能表征与分析、表面材料的结构与性能优化以及各种表面失效与防护问题等均属于表面工程的范畴。尽管现代表面工程学的定义多种多样,但基本上都涵盖了上述各方面内容。

表面工程,是经表面预处理后,通过表面涂覆、表面改性或多种表面工程技术复合处理,改变固体金属表面或非金属表面的形态、化学成分、组织结构和应力状态等,以获得所需要表面性能的系统工程。由于该系统工程是一门正处于发展阶段的新兴学科,应用领域十分广泛,加之它与其他学科的相互渗透、相互影响,使得不同专业领域的学者对它的理解不尽相同,要给出一个统一的定义比较困难。但可以引用我国著名管理学家汪应洛院士在其所著《系统工程理论、方法与应用》中提出的观点来认识这门学科的性质,即系统工程是以研究大规模复杂系统为对象的一门交叉学科。它是把自然科学和社会科学的某些思想、理论、方法、策略和手段等根据总体协调的需要,有机地联系起来,把人们的生产、科研或经济活动有效地组织起来,应用定量分析和定性分析相结合的方法和计算机等技术工具,对系统的构成要素、组织结构、信息交换和反馈控制等功能进行分析、设计、制造和服务,从而达到最优设计、最优控制和最优管理的目的,以便最充分地发挥人力、物力的潜力,通过各种组织管理技术,使局部和整体之间的关系协调配合,以实现系统的综合最优化。可以看出,表面工程学科具有系统工程的特点,它是由多个学科交叉、综合发展起来的新兴学科,以“表面”为研究核心,在有关学科理论的基础上,根据零件表面的失效机制,以应用各种表面工程技术及其复合为特色,逐步形成了与其他学科密切相关的表面工程基础理论^[1]。表面工程的最大优势是能够以多种方法制备出优于本体材料性能的表面功能薄层,赋予零件耐高温、防腐蚀、耐磨损、抗疲劳、防辐射等性能,这层表面材料与制作部件的整体材料相比,厚度薄、面积小,但却承担着工作部件的主要功能,并带来显著的经济效益和社会效益。

由上述表面工程的定义可以看出,现代表面工程已不再局限于零部件在使用前的各种表面成形技术,还应包括在报废前所有与之相关的表面层技术设计、表面层制备、表面层研究与使用及相关现象等科学技术问题,目的是提高零部件表面抗疲劳、耐磨损腐蚀以及其他光、热、电、磁、力学性能等。它既涉及数学、

物理、化学等基础学科知识，又涉及材料科学与工程、机电工程等应用学科的理论与研究方法，因而表面工程现已发展成为横跨多学科的边缘性、综合性、复合性学科。图 1-1 对表面工程的学科体系进行了概括。

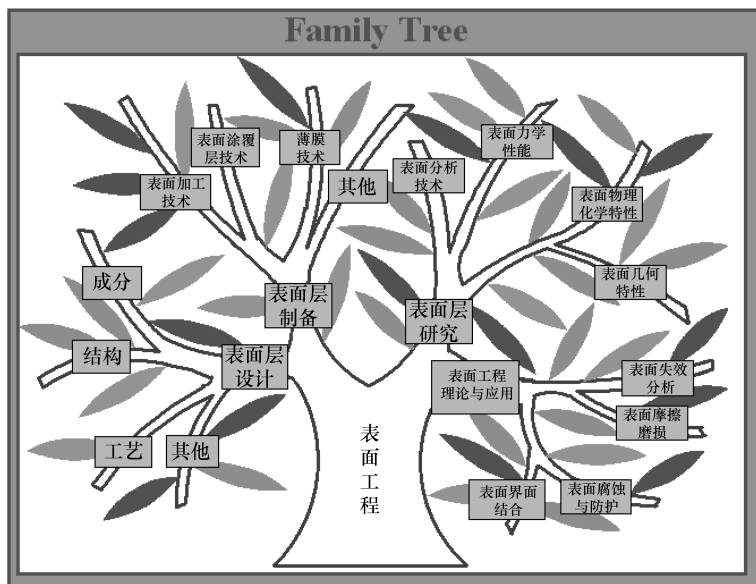


图 1-1 表面工程的学科体系

有关表面工程与各学科的关系可以做如下理解。材料科学与工程是研究有关材料的成分、结构和制造工艺及其性能之间相互关系的知识及这些知识的应用，是一门应用基础科学。其中，材料的成分、结构、制造工艺及性能被认为是材料科学与工程的四个基本要素。表面工程是材料科学与工程的一个分支，它是通过各种表面工程技术，改变材料表面的形态、化学成分和组织状态，从而获得所需要的表面性能。因此，表面涂层材料的成分与结构、表面涂层技术、表面涂层性能分析等也构成了表面工程的主要内容，其中涂层或薄膜等表面层技术是表面层设计、性能优化的基础，同时还衍生出薄膜力学等其他学科。表面层的形成方法源于机械制造工程中的表面加工技术及利用各种物理、化学、电磁等手段制备表面层的技术。所制备的表面层性能检测分析常采用表面工程及其他相关学科如摩擦磨损、腐蚀防护、表面与界面力学中使用的方法。表面工程中表面层的设计也是基于数学、材料工程及机械制造等学科知识，以材料强度和表面摩擦、腐蚀等性能为优化指标系统地进行的。

既然表面工程是一门多学科交叉的系统工程，就需要用系统工程的方法学习和研究表面工程学科体系。系统工程方法论是一种将分析对象作为整体系统来考虑，在此基础上进行分析、设计、制造和使用的基本思想方法。系统工程方法论主要的研究对象有：各种系统工程方法的形成和发展、基本特征、应用范围，方法间的相互关系以及如何构建、选择和应用系统方法。体现在表面工程学科的系统学习与研究上面，就是在现有经验基础上，逐步系统地建立各种固体表面问题

的数学模型,明确表面层结构与性能的关系,预测各种表面行为,对表面层进行设计并优化现有表面技术,最终获得具有最优表面性能、最大经济效益的新型涂层材料^[1]。

由于表面工程的显著作用和重要地位,因此有必要对其进行深入的学习与研究。已有许多先进的表面工程技术及其基础理论研究被列入了国家“973”项目、国家重大技术创新项目、国家和省市级重点科技攻关项目等。大连理工大学工业装备结构分析国家重点实验室生物与纳米力学课题组进行的耐磨蚀纳米复合涂层制备技术及其相关力学问题的研究已经分别被列入大连市科学技术基金项目、辽宁省重点科技攻关项目及国家“863”科技攻关计划重大项目。

1.2 固体表面的原子结构及物理化学特性

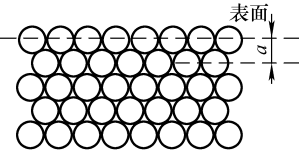
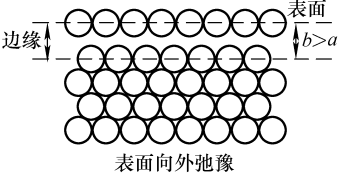
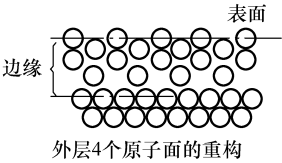
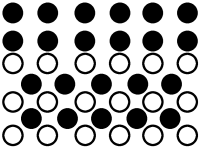
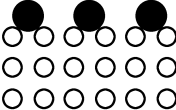
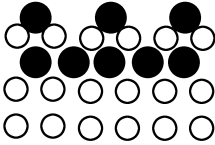
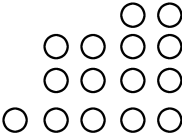
固体的表面、或者说界面,在人们的社会实践中起着极为重要的作用。对固体表面科学的研究,不仅能够促进表面物理、表面化学、表面电子学、表面生物学、表面工程学及表面/界面力学等分支学科的发展,还对整个科学技术的发展具有重要的推动作用。

固体表面即物体与真空或气体的界面,可以指从单一的第一个原子层到几个原子层厚度(0.5~2nm)的表面层,甚至深达几个微米的表面层。固体表面有清洁表面和实际表面之分。本小节主要以晶态物质来介绍清洁固体表面的物理化学特性,而有关实际固体表面则在下一节中叙述。

要想在原子或分子层次上研究固体表面,即研究材料的本征表面特性,一般需要首先保证被研究表面的清洁。同理想表面相比,清洁表面是经过特殊处理(如离子轰击加退火热处理)后,其相组成在超高真空下保持不变的表面,但同固体内部相比,其表面在结构和组成上将会发生改变;而理想表面则是一种理论的结构完整的二维点阵平面,它是一个只反映晶体内部周期性在其表面突然终止的真实表面的最粗糙近似^[2]。

在热力学平衡的条件下,固体表面的化学组成、微观结构(表面区内原子的排列与振动不同于体内正常三维周期排列与振动)及电子结构等均会与固体内部产生明显的差异。这是因为表面原子与体内原子周围环境不同,受力情况也不同,因而体内固有的晶体学对称性进入表层后便遭到破坏。与此相关,表面电荷分布、近邻原子数、电子能态和势分布以及振动频率等,也均有别于体内。这种差异经过4~6层之后,原子的排列与体内已相当接近,因此,这个距离也可以看作实际晶体清洁表面的范围。依热力学的观点,表层原子处于不稳定状态,表面附近的原子排列总是趋于能量最低的稳定状态,达到这种稳定态的方式有两种:一是自行调整,原子排列情况与材料内部明显不同;二是依靠表面成分偏析和表面对外来原子或分子的吸附以及两者之间的相互作用而趋向稳定态,因而使表面组分与材料内部不同。表1-1示出了以上述两种方式达到稳定态的几种清洁表面的原子结构和特点。

表 1-1 几种清洁表面的原子结构和特点

序号	名称	结构示意图	特点
1	理想表面	 表面 a	理想（解理）表面是一种理论的结构完整的二维点阵平面，它是一个只反映晶体内部周期性在其表面突然终止的真实表面的最粗糙近似
2	弛豫	 表面 边缘 $b > a$ 表面向外弛豫	表面最外层原子与第二层原子之间的距离不同于体内原子间距（缩小或增大；也可以是有些原子间距增大，有些减小），而晶胞结构基本不变，这种情况称为弛豫
3	重构	 表面 边缘 外层4个原子面的重构	当表面原子排列作了较大幅度的调整，与衬底晶面原子的平移对称性有明显不同时，这种表面结构称为重构。重构包括表面晶面与体内完全不一样的情况（超晶格或超结构）和表面原胞的尺寸大于体内的情况
4	偏析		表面原子是从体内分凝出来的外来原子
5	化学吸附		外来原子（超高真空条件下主要是气体）吸附于表面，形成吸附化学键
6	化合物		外来原子进入表面，并与表面原子键合形成化合物
7	台阶		表面不是原子级的平坦，表面原子可以形成台阶结构

弛豫和重构常常不只限于表面第一层原子，还影响到表面以下的几层乃至十几层。重构使原来表面上的二维周期性发生变化，形成了新的周期结构。重构过程随金属类型不同而异，一般简单金属表面弛豫和重构均较小，贵金属和过渡族金属表面弛豫较大，重构也较复杂。如 Au、Pt 等金属的表面在重构以前表面应力较大，重构可以使表面应力得到松弛，趋于稳定状态。半导体表面的弛豫和重构现象则很普遍。重构的结果可能会引入某些表面缺陷，如表面出现体内不曾有

的、由两个或三个表面原子形成的新的共价键，甚至形成同时含有空位、层错、吸附原子等缺陷的新的周期结构。

有关清洁表面动态表面原子状态和结构，从热力学的角度来看，也必然存在着各种类型的表面缺陷，如平台、台阶、扭折、表面吸附、表面空位、位错等。许多单晶体的表面实际上不是原子级的平坦，而是如图 1-2 所示的情形。在平台上可能存在各种点缺陷，包括表面上吸附或偏析的外来杂质原子、表面上的正负离子空位对、空位团簇、杂质空位对等。由于表面能的存在，表面原子的活动能力较体内大，形成点缺陷的能量小，因此表面上的热平衡点缺陷浓度远大于体内。此外，平台上还存在着线缺陷，位错往往要在表面露头，可以将它看作直径为原子尺寸的一根管道，从体内延伸到表面。如果是螺型位错，则在表面形成一个小台阶。晶体材料接触滑动而引起变形的过程中会产生位错台阶即表面滑移带或滑移线，滑移带的移动可能与杂质相交，生成更多的位错。

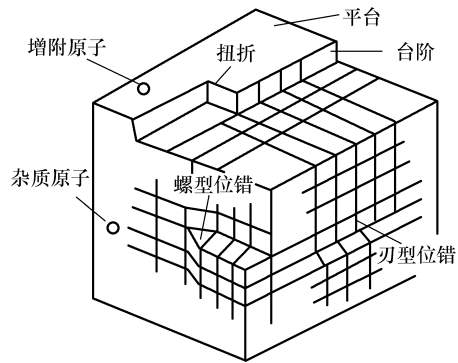


图 1-2 表面结构缺陷模型

表面原子排列的结构特征与表面电子态也是相互关联的。因此，表面电子态能从深层次上反映表面的结构特征。电子态通过电子波函数、能态密度和能谱的构成反映出来。这些参数决定了表面的电子发射和吸收特性、化学活性和催化特性。此时，须从固体的表面电子分布特征来定义表面区域。通常将以固体最外一层原子为基准，向外（真空）和向里（基体）各延伸 $1.0 \sim 1.5\text{nm}$ 的区域，称为物理意义的表面区域。从体内周期势场到真空中恒定势场的过渡区域的势场，称为表面势。此表面势支配着表面区域中电子的运动。在此势场中求解薛定谔方程，可以求出表面区内的电子能级和波函数等。

固体表面的成分和原子结构对固体材料的生长及其表面特殊的物理化学特性有直接的影响。任何固体材料的生长包括表面化学反应，都是在表面上进行的。所有这些过程的第一步，都是必须将外来物种引导到表面进而沉积在表面上^[3]。这种在表面上将外来物种约束在表面的过程叫做吸附，其中有的只是由范德华力引起的固体表面与被吸附分子之间的吸附（物理吸附）；有的则由表面化学键引起，产生电子交换，且形成表面层分子的重新排列（化学吸附）。除了吸附外，分子与表面碰撞的基本过程还包括：

- 1) 分子在碰撞点失去能量，传递给衬底。
- 2) 在表面迁移进而在其他点失去能量。
- 3) 从衬底获得能量，重新返回气相。
- 4) 转变为化学吸附，要么在过程 1) 中要么在过程 2) 后发生。
- 5) 吸附的分子在表面再迁移或表面重构。

- 6) 化学吸附的物种失去振动能量, 传递给衬底, 引起衬底的温度升高。
- 7) 达到平衡态的化学吸附物种的迁移。
- 8) 从化学吸附态或物理吸附态蒸发; 在表面发生化学反应, 产生新的物种。

由上可见, 固体表面各种缺陷往往是表面活性、吸附及其他表面过程和表面特性的来源, 而固体表面形成物理吸附或化学吸附膜以及化学反应膜对表面工程技术以及薄膜性能有着重要的影响^[4]。表面工程中新发展的功能薄膜材料, 应用中起作用的总是表面附近的有限区域, 表面结构状态及其稳定性直接影响着器件的性能。人们有意识地设计、选用各种表面工程技术来改善器件的性能, 在这方面的理论和应用研究将有着广阔的前途。

1.3 与表面工程相关的实际表面层的结构与特点

实际固体的表面也是两邻接相之间的不均匀区域。由于固体表面原子与内部原子的分布存在很大的差异, 因此二者受到力的作用情况完全不同。表面原子周围有较少的直接近邻原子, 因而同内部原子相比处于较高的能量状态。以固-气界面为例, 作用在表面原子上的这种不均匀力场使其有自发向内部移动的倾向, 加之固体表面存在较大梯度的电压作用, 因而纯固体原子表面具有较高的物理化学活性, 在实际环境中不可避免地要发生吸附, 因而同清洁表面相比, 实际固体表面的组成和结构发生了变化。本节中把发生了这种异种物质吸附的固体表面称为实际固体表面, 而把固体表面层 (见图 1-3) 定义为一层受限于固体真正表面下的材料, 包括该固体实际表面以及从该表面向固体内作微小延伸的部分。同固体“芯”部材料相比, 固体表面层材料的物理、力学以及化学性能都发生了较大的变化。

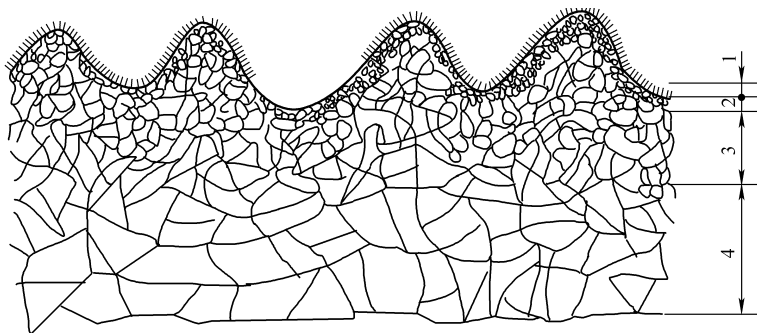


图 1-3 一般固体表面四区域分层模型

1—气体吸附层, $0.001 \sim 0.02 \mu\text{m}$ 2—表面层, 几千分之一 ~ 几百分之一 μm

3—亚表面层, 层厚取决于表面加工处理类型 4—内层

在材料实际应用过程中, 材料表面^[5]要经过一定加工处理 (切割、研磨、抛光等), 材料又可能处在大气 (低真空或高温) 环境下使用, 而材料本身可能

是单晶、多晶、非晶体。作为一个实际固体表面的例子，图 1-4 给出了多晶金属表面层的实际结构。实际表面中主要关心的是纳米至微米级范围内原子排列所形成表面结构特征及其表面特性。由图 1-4 可以看出，同一般固体表面一样，实际金属晶体表面并非绝对光滑和平整，而是具有一定的粗糙度。除了金属固体表面的几何特性以外，其表面还存在着气体吸附层、氧化层以及硬度很高的加工硬化层。此外，材料表面还具有其他一些物理、力学和化学方面的特性。

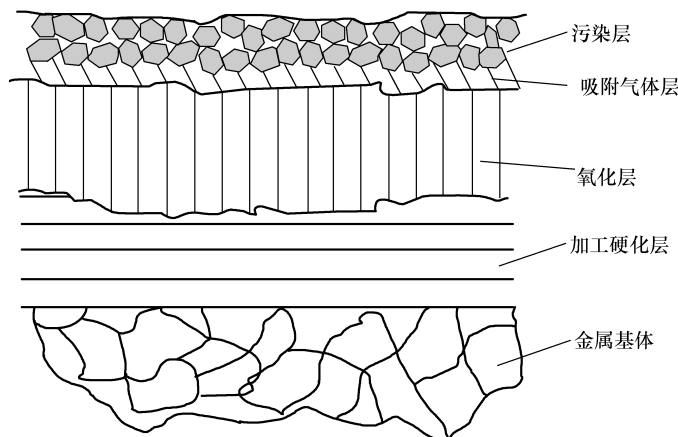


图 1-4 多晶金属表面层的实际结构

实际固体表面物理、力学性能方面的特性主要是指表面硬度、组织、残余应力的大小和分布、弹塑性变形以及由于加工过程中造成的局部加热等影响。不同材料的固体其表面硬度可以有很大的差异，材料的表面硬度和基体内部的硬度也可因不同的材料和表面加工处理方法、热处理工艺以及采用的表面技术等不同而产生较大的差异。在摩擦磨损过程中，特别是在磨料磨损过程中，固体材料的表面硬度以及截面硬度值的分布状态对材料的耐磨性有决定性的影响。

材料的表层组织取决于材料的类型和特征，也与表面强化技术以及加工状态有关。在表面强化和严重变形状态时，表面结构一般由强烈变形层、变形层和原始组织组成。由于表面的强烈变形，表层结构会产生严重的晶格扭曲、位错、晶粒碎化并有可能出现空洞及微裂纹等。在某种组织状态下，表面强烈变形还可能引起相变而造成表面硬度的剧烈变化。表面加工或严重变形过程中表面层会引起相当大的内应力。不同深度处内应力的大小和符号也不同，这种情况有时随着外界条件的变化和时间的推移还会发生变化。表面层由于塑性变形除了造成硬度及内应力的变化以外，还会造成各种各样的微观缺陷，如空穴、间隙原子、位错、微裂纹等。表层及下表层造成的拉应力会削弱材料的强度，并在以后的使用过程中造成零部件损坏和降低使用寿命。

基于实际固体表面的特性及其影响因素，可以采用表面工程中的表面处理技术对表面工程对象，包括工业生产制造出来的具有一定使用功能的各类机械零件和其他结构构件制品（制件），或尚在生产流程中而未竣工的制件（工件），或已发生磨损、腐蚀、疲劳断裂等失效的金属和非金属制件等固体表面进行改性、

处理,通过改变表面层的化学成分、微观结构及残余应力等提高其表面性能,从而形成新型的技术表面层。这里定义的技术表面层包括了表面成形技术研究应用领域的技术改性层、涂镀层以及原子或分子表面层(薄膜)的概念。所谓的技术改性层与涂镀层均是在构件表面自然形成或通过人工合成与沉积的方法制备的一层材料,只不过改性层与母体材料成分相同而结构不同,而涂镀层材料不同于母体,它是由另一种材料制成的。经过改性和涂镀处理的制件外形尺寸明显不同,但二者的最终目的都在于获得所需要的技术或装饰性能,图1-5所示为由不同表面处理技术制造的表面层示意图。上述技术表面层定义基本上包括了表面成形技术研究应用领域的改性层、涂镀层以及微/纳米表面层的概念。微/纳米表面层是指一层厚度比前几种表面层薄、量级在微米至纳米尺度范围的薄膜材料,其物理、力学性能的变化最大。这里先主要讨论前几种技术表面层,有关原子(或分子)表面层,本书后面将会涉及。

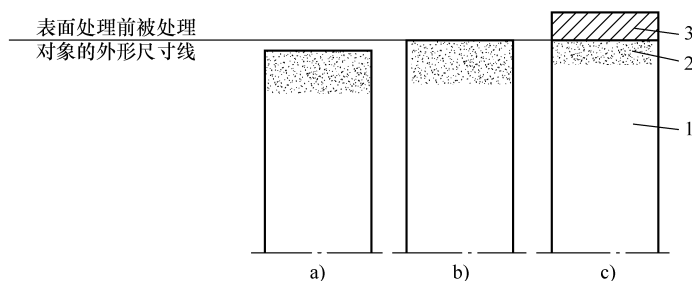


图1-5 由不同表面处理技术制造的表面层示意图

- a) 尺寸减小的表面层,如机械加工或抛光等 b) 尺寸没有变化的表面层,如离子注入,高能喷丸处理等 c) 尺寸增加的表面层即涂层,如电镀、热喷涂及某些热-化学处理等
1—基底内部或基底 2—表面过渡层 3—涂层

经过表面技术处理的固体表面层不仅具有特殊的物理化学特性(如电性能、磁性能、物理化学吸附、耐化学腐蚀性等),还具有良好的力学性能和耐磨、耐蚀等使用性能。表面层的上述这些特性与表面层成分、微观结构、制备工艺密切相关,它们以新表面层材料设计、制备工艺优化的计算机模拟为基础共同构成了表面工程的四大要素。实际工程中,往往需要根据使用工况要求,对机械零部件或构件表面进行功能设计,其中表面技术的选择及其工艺优化是关键。

1.4 表面技术及其最新进展

1.4.1 学习和研究表面技术的意义

众所周知,所有的物体都不可避免地与环境相接触,而与环境真正接触的是物体的表面。如各种机械设备和零部件在使用过程中或会因为受到气、水及某些化学介质的作用发生腐蚀,或会因为相互之间相对运动而产生磨损,亦或会因为温度过高而发生氧化以及因为接触高温熔体而被侵蚀等等。所有这些都会首先使机件表面发生破坏或失效,进而引起整个机件的破坏或失效。因此,表面是防止

设备失效的第一道防线。

有资料统计,在各种机电产品的过早失效破坏中,约有 70% 是由腐蚀和磨损造成的。随着现代工业的迅猛发展,对机械工业产品提出了更高的要求,要求产品能在高参数(如高温、高压、高速)、高度自动化和恶劣的工况条件下长期稳定运转,这就必然对机件表面的耐磨、耐蚀等性能提出了更高的要求。表面技术可以在不增加或不增加太多材料成本的同时使产品表面受到保护和强化,从而提高产品的使用寿命和可靠性,改善机械设备的性能、质量,增强产品的竞争能力。因此,研究和发展机械产品的表面保护和表面强化等技术,对于节约材料和能源以及推动高新技术的发展等都具有重要意义。

表面技术不仅具有重要的经济意义,而且还具有重要的学术价值,这是因为:

- 1) 材料物理、化学及力学性能及其变化都从表面开始。
- 2) 随着器件的微型化,表面与体相的原子比增大,会出现许多新的特性。
- 3) 材料表面的研究是许多高新技术的理论基础。

表面科学的研究可为表面新技术的研究提供一定的理论指导,而表面新技术的开发和完善,又会提出许多新的学术研究课题。这些研究有力地促进了材料科学、机械制造工艺学、物理学、化学以及力学等基础学科的发展。

1.4.2 表面技术内涵及设计

表面技术是一门新兴的多学科交叉的边缘学科,该学科中究竟应该包括哪些内容,如何分类,国内外都无公认的说法。作为表面工程核心内容的表面处理技术也存在同样的问题,从不同的角度进行归纳,就会有不同的分类,但各种表面技术分类方法所涉及的表面技术的内容大致相同。

表面技术有着广泛的涵义,综合来看,主要可分为表面处理技术、表面(微细)加工技术、表面工程技术设计等内容。与此同时,表面工程技术离不开表面技术的基础和应用理论以及表面分析与测试,它们也构成表面工程技术的一个重要部分。这里主要阐述表面技术方面的内容,有关表面理论和分析测试方面的内容将在下一节讨论。

表面处理技术本身涉及的内容也是非常丰富的,从改善被处理对象表面性能的角度看,至少包括表面改性(包括表面加工)、表面涂覆(镀)层、表面薄膜及其他技术四部分。表面改性(合金化)技术是通过物理或化学方法,在基体材料表面渗入一些金属元素或非金属元素,从而改变基体材料的成分和组织结构,以改善或获得所需要的表层性能的技术。它是在基体材料表面形成扩散强化层,厚度大约在数十微米至数百微米数量级。表面涂覆(镀)技术则是指利用外加涂层或镀层的性能使基材表面性能优化,基材不参与或者很少参与涂层的反应,对涂层的成分贡献很小。它是在零件表面涂覆一层强化层,厚度大约在微米至毫米数量级。表面薄膜技术是按照一定的需要,利用特殊的制备技术(各种离子镀、气相沉积等),在基体表面形成厚度为亚微米至微米级的膜层。从原子

角度看,薄膜的表面呈不连续性,高低不平,表面内部有空位、位错等缺陷,并且有杂质的混入。它是在零件表面涂覆一层强化层,厚度大约在数微米至数百微米数量级。其他表面处理技术主要包括使用不同材料和不同表面技术的表面复合处理,以形成梯度结构材料或复合材料。表面工程技术的主要目的就在于通过表面处理使材料或工业制件表面按人们希望的性能进行改质。具体可概括为:在不改变基体材料的成分,不削弱基体材料的强度(或削弱基体材料强度又不影响其使用)的条件下,通过某些物理手段(包括机械手段)或化学手段赋予材料表面特殊的性能,从而满足工程上对材料所提出的使用性能要求。在这里应当指出,现代材料表面处理技术种类繁多,它们在各自的应用范围内均显示出它们各自的优点。但是由于零件的材质、形状、使用环境、受力状态等不同,每种表面改性技术均有其局限性。这就要求把各类表面处理技术作为一个系统工程进行优化设计和优化组合,选择适合于某种材质、零件形状、使用环境、受力状态等的一种或几种组合的表面改性技术,使其在具体零件表面处理中发挥出最大的优越性。

新近发展起来的表面微细加工技术也是表面技术的一个重要组成部分。微细加工技术是一种有选择性地精修被加工对象表面微观粗糙度和拓扑结构的创新性微观加工(亚微米到纳米量级)工艺,它通过改变材料表面的微细结构,能够减小摩擦、提高抗磨损性能、改善涂镀前后表面的沉积性能,显著地提高零件表面对特定应用功能的适用性。微细加工技术的原理是采用全自动方式对金属零件表面进行超精加工,通过一种机械化学作用来清除金属零件表面上 $1 \sim 40\mu\text{m}$ 的材料,实现被加工表面粗糙度达到或者好于标准规定的表面质量,也可用来加工制造微小尺寸(亚微米到纳米量级)元器件或薄膜图形。微细加工技术主要应用于超精抛光和超精增亮这两个领域:超精抛光依据零件材料表面的初始状态,部分或整体去除初级微观粗糙表面,其值在 $10 \sim 40\mu\text{m}$ 之间;超精增亮可去除次级微观粗糙表面,次级粗糙表面的厚度在 $0 \sim 20\mu\text{m}$ 之间,位于零件表面初级微观粗糙面的峰尖之间,构成新的表面拓扑结构。微细加工技术主要包括:光子束、电子束和离子束的微细加工;化学气相沉积、等离子化学气相沉积、真空蒸发镀膜、溅射镀膜、粒子镀、分子束外延、热氧化的薄膜制造;湿法刻蚀、溅射刻蚀、等离子刻蚀等图形刻蚀;离子注入扩散等掺杂技术以及其他一些微细加工技术。它们在汽车制造、电子电路、化工、冶金、机械制造、航空制造等行业,尤其在注塑模具、刀具和机床工具、高精密零件、光学器件,硬涂层处理前后的表面预处理加工、大规模与超大规模集成电路以及半导体技术等行业具有广阔的应用前景。

如上所述,表面技术是一门古老的但又处于不断发展之中的交叉学科体系,其重要作用显而易见,但目前人们对材料表面技术的研究,仍基本停留在一般的试验、选择、使用及开发等经验设计阶段。随着研究的逐步深入和经验的不断积累,力争按预定的技术和经济指标进行严密的设计,逐步形成一种充分利用计算机技术、仿真技术和虚拟技术,借助数据库、知识库、推理机等工具,通过演绎

和归纳等科学方法，来获得最佳效益的表面工程技术设计系统既有条件又迫在眉睫。这类表面工程技术设计系统包括：

- 1) 针对工程对象的工况条件和使用性能等要求，根据表面科学的宏微观理论和表面技术中的表面失效分析、摩擦与磨损、表面腐蚀与防护、表面结合与复合等应用理论，综合分析可能的失效形式与失效机理，并结合试验验证，设计所需要的疲劳寿命。
- 2) 正确选择表面技术或多种表面技术的复合、实施表面处理或加工的设备、流程及检验分析等。
- 3) 合理确定表面涂镀层或处理层的成分、结构、厚度、结合强度等性能。
- 4) 综合的管理、经济、环保等分析设计，包括预测使用寿命、评估技术经济性、必要时进行模拟实验等。

图 1-6 示出了表面工程技术设计系统涉及的各方面内容之间的关系。随着影响表面工程技术设计的各学科内容的不断完善，今后众多的表面新技术将会涌现并发挥更大的作用。

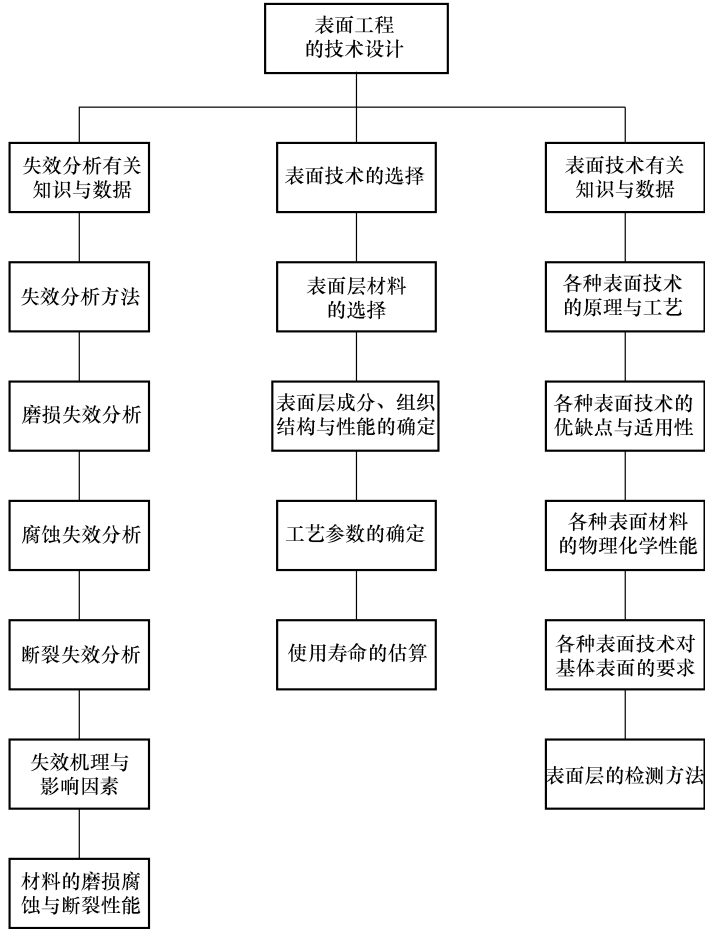


图 1-6 表面工程的技术设计体系

1.4.3 表面技术分类

表面技术涉及的内容如此广泛,因而对表面技术可以从不同的角度进行分类。根据工艺原理和技术手段的不同可以分为物理处理方法、化学处理方法、电化学处理方法、热处理方法以及机械处理方法。物理处理方法是指通过粘贴、润湿、和扩散或物理气相沉积等物理过程使覆盖材料在制件表面上形成一层厚度均匀的涂层或薄膜。该涂层或薄膜既有良好的化学稳定性,又兼有其他的性能(耐磨、耐热、导电性、绝缘性等)。粘涂、热喷涂、热浸镀、真空镀膜等表面处理方法均属此类。该类处理方法的共同点是制件表面和覆层材料基本上是物理性质的结合,结合的过程是物理过程。化学处理方法是在特定化学成分的液态介质中进行的,制件表面所获得的保护层是通过化学反应生成的。钢铁制件表面的发蓝、磷化和化学镀(化学沉积)等即属此类。电化学处理包括各种电镀、铝及铝合金的阳极氧化等,是指通过在电解质液中进行的电化学过程对制件表面进行处理的方法。钢和铸铁件的表面淬火和化学热处理都属于用热处理改善制件表面性能的方法。但表面淬火和化学热处理又不同,表面淬火是通过表层预定深度的特定相变来改善制件表面的性能,而经化学热处理的制件表层由于特定化学元素的渗入,除了有金相组织的变化外还有化学成分的变化。机械处理方法的共同点是都有力通过不同的介质或媒体作用于制件表面。喷丸和表面滚压等都是广泛使用的机械表面处理方法。

表面技术按作用原理可分为:原子沉积、颗粒沉积、整体覆盖以及表面改性。原子沉积是指沉积物以原子、离子、分子和粒子集团等原子尺度的粒子形态在材料表面上形成覆盖层,如电镀、化学镀、物理气相沉积、化学气相沉积等;颗粒沉积是指沉积物以宏观尺度的颗粒形态在材料表面上形成覆盖层,如热喷涂、搪瓷涂覆等;整体覆盖是将涂覆材料于同一时间施加于材料表面,如包箔、贴片、热浸镀、涂刷、堆焊等;表面改性通过各种物理、化学等方法处理表面,使之组成、结构发生变化,从而改变性能,如表面处理、化学热处理、电子束表面处理、离子注入等。

此外,表面技术按表面强化层材料可分为:金属材料层、陶瓷材料层以及高分子材料层。按工艺特点可分为:电镀、化学镀、热渗镀、热喷涂、堆焊、化学转化膜、涂装、气相沉积、“三束”改性、表面热处理以及形变强化等,每一类又可分为一些更细的工艺项目。按表面改质的目的或性质又可分为:表面耐磨和减磨技术、表面耐蚀抗氧化技术、表面强化(提高疲劳强度)技术、表面装饰技术、功能表面技术以及表面修复技术等。

对工业制件的表面处理大多数是采用上述某一种或某几种表面处理技术结合在一起的复合技术进行的。图1-7所示为不同类型的表面层与相应表面处理技术之间的关系。



图 1-7 不同类型的表面层与相应制备技术之间的关系

1.4.4 先进表面技术及其最新进展

表面技术作为一种系统工程技术，其先进与否的评价方法应该采用系统工程方法论。按照系统工程方法论的基本思想，所选择的表面处理技术和被处理的零件对象应作为整体系统来考虑，在此基础上进行最优分析、设计、制造及使用等。此外，这样的最优表面处理技术同其他系统相比，还要在材料性/价比、环境、应用领域及重要性等方面具有更好的综合效应。

先进表面工程技术是现代高新技术领域和绿色再制造工程的重要前沿，在高性能防护涂镀层和功能薄膜方面的应用广泛，仍在继续发展。另一方面，先进表面工程技术正在逐步发展成为新型材料如纳米材料、超硬薄膜材料等的制备技术，其中既有作为体材料的制备技术，如电铸成型、气相沉积特种材料（热解石墨、六方氮化硼）、喷射成型等，又有薄膜和微制造技术。薄膜和微制造技术的特征尺寸还在不断地向更低的尺度扩展，其结果是，微小特征尺度的先进表面工程技术正在逐步发展成为微/纳米技术的重要组成部分。我国的先进表面工程技术已在上述各方面成为赶超国际先进水平的重要前沿阵地。例如，在表面技术中，以纳米材料为基础，通过特定涂镀层工艺（如离子镀、等离子体技术、激光技术）对表面进行高性能强化、改性，或应用摩擦化学等理论在摩擦损伤表面原位形成自修复膜层的微/纳米涂镀层、纳米薄膜以及纳米减摩自修复等技术在我国已取得了良好的研究成果。在国内外有待进一步研究的先进表面工程技术

实例有：各种功能薄膜材料（如透明导电膜、高耐热高绝缘高导热封装薄膜、磁记录功能膜、发光膜及 MEMS 微型器件膜等）、燃气轮机叶片等用各种防护涂层材料（如热障涂层和抗冲蚀涂层等）及其沉积制备技术，以及高性能、高质量、高效率、低成本刻蚀技术和装备等。

正如表面工程技术众多的分类一样，先进表面工程技术的内容也不是一成不变的，其内涵随着高新技术的发展而不断演变。以集成电路微细加工先进技术为例，液相沉积、液相化学刻蚀等“湿法技术”直到 20 世纪 80 年代初仍是主流工艺，而到了 90 年代，随着集成电路特征尺寸接近和进入纳米范围，气相沉积、等离子体刻蚀、载能束刻蚀等“干法技术”则成为主流工艺。同时，作为整个信息技术领域需要的配套，又发展了一大批高性能、高效率、低成本的微/纳米加工技术，因而薄膜技术和刻蚀技术从整体上构成了当代微细加工技术的主体。尽管先进表面工程技术的内容在不同时期有所变化，但总的方向都是采用远离平衡态镀膜技术、等离子体技术、激光技术、纳米技术或其复合技术，在其应用的各个方面达到节能、节材、降低成本、环保化、生态化、小型化、微型化、轻量化、便携化以及实用化。这类先进表面工程技术的共同优点是高的能量密度与低的总和功耗、低的沉积温度、低的内应力、良好的界面结合，这些优点都有利于提高表面层的综合性能。在学习和研究表面工程技术时，既要及时跟踪高新技术发展的需求，又要抓住其工艺原理，从而不断研究开发具有优良性能的新型涂层及薄膜材料。

为了便于了解现今几类先进表面技术如功能薄膜技术、表面微细加工技术、新型微/纳米涂镀层技术以及复合表面处理技术的内涵及原理，图 1-8 示出了先进表面工程技术与传统表面处理技术之间的比较。可以看出，先进表面工程技术内容的变化与高能束等先进表面加工处理技术、新材料及新器件的出现是密不可分的。

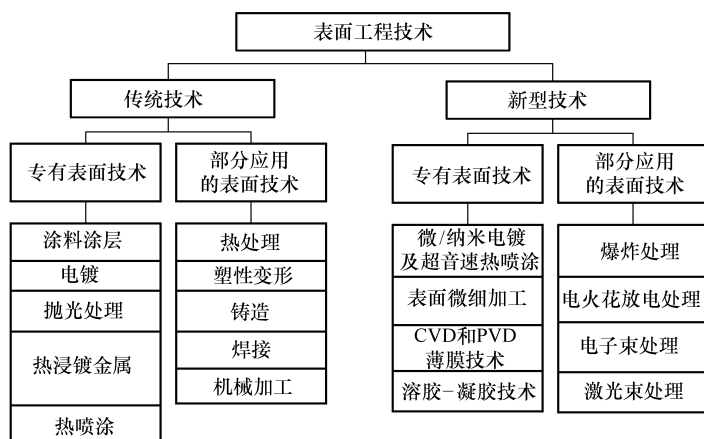


图 1-8 先进表面工程技术与传统表面处理技术之间的比较

1.5 表面工程测试分析与界面力学研究方法

1.5.1 表面表征与检测分析方法

各种表面测试技术的研究和分析仪器及计算方法的出现, 不仅为揭示表面涂层材料性能和发展新的表面技术提供了坚实的基础, 而且为生产上合理使用或选择合适的表面技术、分析和防止表面故障、改进工艺设备, 提供了有力的手段。随着新型表面涂层技术的发展及应用, 研究新的表面分析测试方法显得尤为重要。

表面表征与检测分析的基本内容大致可分为表面成分(包括从表面经界面到基体的纵深成分)和原子状态分析、表面结构分析、表面涂层性能表征。材料的表面(界面)成分分析包括元素的点分析、线分析、选区分析和面分布分析, 以及表面分子中原子的化学状态、化学键和分子结构分析; 表面结构分析包括表面形貌分析、表面点阵(晶体)结构分析和表面缺陷分析; 表面涂层性能表征包括涂层表面力学、物理和化学性能及其使用性能如摩擦磨损、腐蚀及疲劳性能的检测计算。涂覆层的力学、物理及化学性能的表征是为了测定这种涂层能否满足材料标准规定的要求, 它也是涂层能否达到使用效果的保证, 而模拟的实验室试验和现场试验则是为了优选涂层的各种合金材料及工艺以及证实涂层的实际使用效果。

由于在实际使用过程中, 涂覆层不完全是一个独立的组元, 因而涂覆层的使用性能不仅取决于其本身的特性, 而且与基体材料本身的特性以及它们的界面条件和结合机理有关。涂覆层本身的性能、涂覆层与基体的结合强度及其综合特性最终决定了表面涂覆层的使用效果和零件整体的使用寿命。因此, 要特别注意涂覆层与基体的结合强度以及它们的综合特性, 这些也是选用表面技术和提供质量控制的主要依据。

涂覆层表面的特性不仅取决于它的化学成分、微观结构、表面粗糙度、硬度和韧性(或塑性), 而且与涂覆层的厚度、孔隙度、致密度、残余应力以及涂覆层与基体的结合强度有关。有关涂覆层的一些典型的物理、力学性能(包括涂覆层的厚度、致密度、孔隙度、电阻、表面粗糙度、硬度、残余应力以及涂覆层和基体结合强度)的检测, 可按照已有的测试方法进行。如用光学法、机械法、电子法、磁性法、电磁法、放射性法及其他方法等测试覆层厚度; 用液态称重法测量涂覆层密度; 用直接观测以及间接方法测定涂覆层孔隙度; 用两点式或四点式探头法测定涂覆层电阻率; 用接触型或非接触型轮廓仪来测定涂覆层粗糙度; 用硬度计测定涂覆层硬度; 用弯曲法、X射线法、电子和中子衍射法等测量涂覆层残余应力; 用机械方法测定涂覆层结合强度等。近10年来, 随着表面技术的发展, 又出现了一些新型涂覆层力学性能测试方法。一些学者用划痕法^[6]、X射线衍射法^[7,8]、纳米压入^[9,10]和划入法^[11,12]、基于压痕或划痕的有限元计算

法^[13-16]等思路 and 手段对薄膜的力学行为进行了深入研究,取得了长足的进步,但要形成相对严密、自成体系的评价方法和技术指标尚有较大差距。有关这方面的内容将在本书第 6 章中加以详细介绍。

有关表面结构和成分等特性的研究常借助于先进的表面分析仪器等手段。表面分析仪器可分为两大类:一类是通过放大成像以观察表面形貌和结构为主的仪器,统称为显微镜;另一类是通过表面各种发射谱以分析表面成分为主的仪器,统称为分析谱仪。

在表面观察的显微镜中,常用的照明源或激发源有:光束、电子束、离子束、声束和电场 5 种,相应的显微镜称为:光学显微镜、电子显微镜、离子显微镜、声学显微镜和场发射显微镜 5 大类。显微镜是一种多功能的仪器,它可以配备适当的谱仪(如电子能谱仪、离子谱仪、波谱仪等),从而能同时进行形貌分析、成分分析和结晶学分析。除了这些方法以外,近代发展起来的核物理分析技术也是当前进行表面分析的重要补充手段。核物理分析技术是利用核反应所伴随的各种物理现象来研究物质结构的一种分析技术。例如,穆斯堡尔谱技术(MOSS 法)、正电子湮灭技术(PTA 法)和放射性同位素示踪技术等已经用来观察有关表层的物理化学变化、表面相变和表面物质迁移等现象。这些对于研究覆层表面在摩擦磨损和腐蚀过程中的物理本质都是非常重要的。

随着现代科学技术的进步,各种表面分析仪器的类型和用途在不断更新和发展,但其工作原理都是相同的,即都是通过用一束“粒子”或某种手段作为探针激发源来探测样品表面,利用各种微探针激发源同物质表面原子发生相互作用,继而根据从试样表面所发出的各种信息(二次束)的类型、强度、空间分布和能量分布等进行分析处理,从而获得有关各种表面状态的信息和资料。这些探针可以是电子、离子、光子、电场和热,在探针的作用下,从样品表面发射或散射粒子或波,它们可以是电子、离子、中性粒子或光子,这些粒子携带着表面的信息。

现代表面分析技术已发展出数十种,而且新的分析方法仍在不断出现。本章只介绍经常遇到的基本方法,而这些方法对于从事表面分析研究人员来说是必须要掌握的。表 1-2 列出了一些常用的表面分析方法和它们的使用范围。

表 1-2 常用的表面分析方法及使用范围

探测粒子	发射粒子	分析方法名称	简称	主要分析对象
e	e	低能电子衍射	LEED	结构
	e	反射式高能电子衍射	RHEED	结构
	e	俄歇电子能谱	AES	成分
	e	扫描俄歇探针	SAM	微区成分
	e	电离损失谱	ILS	成分
	γ	能量弥散 X 射线谱	EDXS	成分
	e	俄歇电子出现电势谱	AEAPS	成分
	γ	软 X 射线出现电势谱	SXAPS	成分

(续)

探测粒子	发射粒子	分析方法名称	简称	主要分析对象
e	e	消隐电势谱	DAPS	成分
	e	电子能量损失谱	EELS	原子及电子态
	I	电子诱导脱附	ESD	吸收原子态及成分
	e	透射电子显微镜	TEM	形貌
	e	扫描电子显微镜	SEM	形貌
	e	扫描透射电子显微镜	STEM	形貌
γ	e	X 射线光电子谱	XPS	成分
	e	紫外线光电子谱	UPS	分子及固体的电子态
	e	同步辐射光电子谱	SRPES	成分、原子及电子态
	γ	红外吸收谱	IR	原子态
	γ	拉曼散射谱	RAMAN	原子态
	γ	表面灵敏扩展 X 射线 吸收谱细致结构	SEXAFS	结构
	γ	角分辨光电子谱	ARPES	原子及电子态、结构
	I	光子诱导脱附	PSD	原子态
I	I	二次离子质谱	SIMS	成分
	I	扫描二次离子质谱	SSIMS	成分
	I	(低能) 离子散射谱	ISS	成分、结构
	e	离子中和谱	INS	最表层电子态
	γ	离子激发 X 射线谱	IEXS	原子及电子态
E	e	扫描隧道显微镜	STM	形貌
	e	场发射显微镜	FEM	结构
	I	原子探针场离子显微镜	APFIM	结构
	I	场离子显微镜	FIM	结构

注：e—电子；γ—光子；I—离子；E—电场。

表 1-2 中仅列出了采用电子、光子和离子等探测粒子及电场的常用表面分析方法，此外还有中性粒子、热、声波等各种探测手段。这些方法各有其特点，而没有万能的方法，针对具体情况，可以选择其中一种或综合多种方法来分析，如对纳米材料或结构进行表面分析时，常采用高分辨率电子显微镜和场发射显微镜及光电子谱手段进行联合表征，而有关纳米表面的分析方法可参见本书第 3 章。

1.5.2 界面力学模型及研究方法

表面工程是以多学科交叉、综合、复合、系统为特色而逐步发展起来的新兴学科，在有关学科理论的基础上，根据材料表面的失效机制，以应用各种表面工程技术和其复合表面工程技术为特点，逐步形成了与其他学科密切相关的表面工程基础理论。现代表面工程的基础理论是表面科学，它包括表面分析技术、表面物理、表面化学三个分支。表面分析的基本方面有表面的原子排列结构、原子类

型和电子能态结构等,是揭示表面现象的微观实质和各种动力学过程的必要手段。表面物理和表面化学分别是研究任何两相之间的界面上发生的物理和化学过程的科学。从理论体系来看,它们包括微观理论与宏观理论:一方面在原子、分子水平上研究表面的组成、原子结构及输运现象、电子结构与运动及其对表面宏观性质的影响,另一方面在宏观尺度上,从能量的角度研究各种表面现象。实际上,这三个分支是不能截然分开的,而是相互依存和补充的。表面科学不仅有重要的基础研究意义,而且与许多科学技术密切相关,在应用上有非常重要的意义。

表面工程的应用理论,包括表面失效分析理论、表面摩擦与磨损理论、表面腐蚀与防护理论、表面(界面)结合与复合理论等^[17],它们对表面工程的发展和應用有着直接的、重要的影响。

表面工程中的界面问题,主要包括所用表面材料在涂覆层制备和表面改性中的界面行为以及材料表面在使用环境中的腐蚀、磨损等失效现象和机理,其理论基础是界面力学。在众多的表面工程技术中,人们最关心的是涂覆层的结合强度和应力状态,因为涂覆层的应力是影响其结合强度的重要因素,而没有足够的结合强度,就谈不上工程上的应用。因此,对于表面涂覆层与基体界面间结合机理的研究一直是表面工程理论研究的一个重要基础,也是优化涂覆层成分、结构和工艺,从而获得优质涂覆层的前提条件。

所谓涂覆层材料的结合强度,已不是简单意义上的界面强度,即破坏沿界面发生时的界面承载能力,而是指涂覆层材料发生破坏时的承载能力。也就是说,根据破坏的形式,它可以是界面强度,也可以是考虑残余应力作用下的母材强度。而具体发生何种形式的破坏,还依赖于受载的形式以及残余应力的大小。因此,涂覆层材料的结合强度评价,不再是对于单一破坏形式的评价,而必须根据具体结构和受载情况,考虑各种可能的破坏形式,以其中最小的承载能力,作为结合材料的强度^[18]。

这里需要指出的是,不同学科的科学工作者对于界面的研究是从不同的角度进行的。众所周知,物理意义上所谓的界面,即材料的结合部,实际上是一个具有十分复杂力学行为的中间材料所占据的区域,或一层微观上表面不平的黏结剂。把材料组织不同于被结合母材的结合部,称为界面层,而把界面层内的中间材料或黏结剂,统称为界面相。界面相材料可以由扩散形成的,也可以是由化学反应形成的。由于界面层及界面相对界面的力学性能起着决定作用,其性能决定了结合是否牢固,材料学家对其十分重视,不仅采用先进的观察技术对其组织结构进行显微观察和研究,而且也基于定性认识,努力改变界面相的结构和组成,以提高界面的结合强度。但是,由于界面层一般很薄,通常在几个微米,大致数百个微米的量级,并且材料组织分布又很复杂,要定量评价界面相的力学性能几乎是不可能的。因此,在力学分析中考虑界面相,是不现实的。另一方面,工程实际问题中所要求的,通常也不仅是界面相本身的强度或力学特性,还要考虑结合材料整体的强度行为。在力学家看来,把界面结合部理想化为一个平面或

曲面，即界面（见图 1-9），是理所当然的事，否则被界面相的复杂性所困惑，无法进行有效的分析。这是因为，从力学分析和评价的角度看，将复杂的界面相和界面层简化为理想的界面，进而分析出能够描述界面的受力或变形状况的参数，利用该参数作为评价参数，通过实验去决定对应的界面特性（如强度等），则复杂的界面层的影响实际上已被包含在测得的界面特性值中，因而在分析界面的受力或变形状况的参数时，已没有必要考虑界面相的影响了。必须指出，力学家的这种考虑方法实际上分析的是界面的宏观性能，在连续介质力学的范畴内是合理的，其实质是站在评价的角度，即认为界面强度特性虽然依赖于界面层的组织，但对于给定的结合材料，它是确定不变的。对于不同的结合方法、不同的界面相组织，必须另行测定其界面强度特性值。这样建立起来的界面的力学模型的特点是界面不具备厚度，但具有自身固有的强度特性。由于最终评定结合的牢固程度的参数，往往是宏观的界面强度特性，要对其定量描述，又不能不采用界面模型来获取宏观的评价参数和对应的强度特性。因此，实际上材料学家们也广泛地采用力学的界面模型，只是在研究界面强度特性的变化趋势时，才去仔细观察界面相的材料组织。

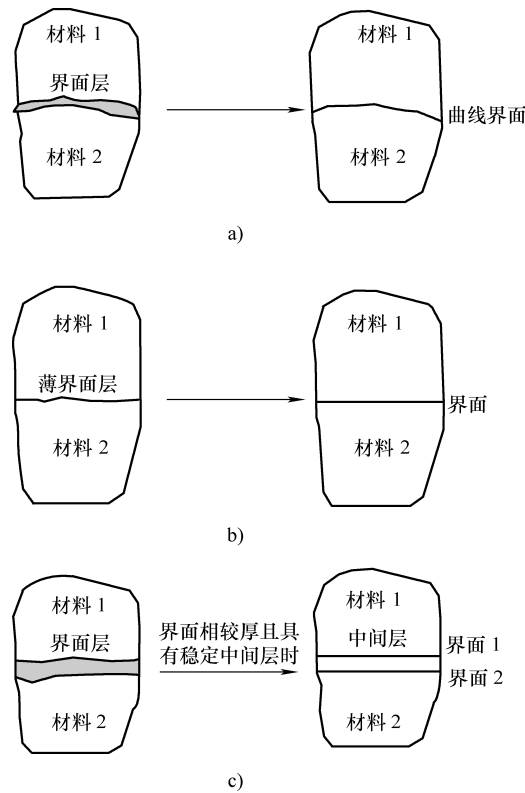


图 1-9 界面的力学模型

- a) 明显呈曲面形状的界面模型 b) 界面层极薄且基本为平面的界面模型
c) 界面层较厚且具有稳定中间层的界面模型

虽然可以将实际的结合部简化为力学意义上的界面,但通常还需要根据实际结合部的具体情况来决定是曲面界面还是平面界面,是单个界面还是多个界面。界面层较薄时,简化为一个界面(见图1-9a和图1-9b),而当界面层较厚时,在其中心位置附近通常会形成一个物性相对稳定的中间层,此时应该做两个界面处理(见图1-9c)。尽管界面相中的微观缺陷的影响,可以被包含于界面力学模型里,但是,对于一些宏观的界面缺陷或特征,如结合不良部位、较大的空穴等,必须在建立界面的力学模型时予以考虑。从力学分析的角度,界面可以区分成以下几种形式^[19]。

1. 完全结合界面

完全结合界面亦称理想界面、完全界面,指在界面上没有任何宏观缺陷,满足以下界面连续条件的界面(见图1-10a)

$$P_{i1} = -P_{i2}, u_{i1} = u_{i2}, i = 1, 2, 3 \quad (1-1)$$

式中, P 为面力,与应力和界面的法线矢量之间的关系由柯西公式 $P_i = \sigma_{ij}n_j$ 给出; u_i 表示 i 方向的位移,下标 1、2 表示界面两侧的材料所对应的物理量。

式(1-1)通常被称为界面的面力与位移连续条件,对曲面界面、平面界面都是成立的。以图1-10a的二维界面为例,可进一步描述为

$$\sigma_{y1} = \sigma_{y2}, \tau_{xy1} = \tau_{xy2}, u_1 = u_2, v_1 = v_2$$

上式即为界面的应力与位移连续条件。由式(1-1)及弹性力学的几何与物理关系,当界面两侧的材料不同时,可以推出如下结论:①在垂直于界面(曲面界面时其切平面)的方向上,界面两侧的正应变一般是不连续的。②界面两侧的剪应变一般是不连续的。③在平行于界面(曲面界面时其切平面)的方向上,界面两侧的正应力一般是不连续的。这些特性,就是所谓的界面不连续性。以图1-10a的二维界面为例,可描述为

$$\varepsilon_{y1} \neq \varepsilon_{y2}, \gamma_{xy1} \neq \gamma_{xy2}, \sigma_{x1} \neq \sigma_{x2}$$

但这些不连续量之间并不是相互独立的,而要受式(1-1)的约束。如图1-10a的二维界面,就有如下的关系

$$\begin{aligned} (\kappa_2 + 1)\sigma_{x2} &= \Gamma(\kappa_1 + 1)\sigma_{x1} + \Gamma(\kappa_1 - 3) - (\kappa_2 - 3)\sigma_y \\ 7 \frac{\Gamma(\kappa_2 + 1)}{\kappa_2 - 1} \varepsilon_{y2} &= \frac{\kappa_1 + 1}{\kappa_1 - 1} \varepsilon_{y2} + \left[\frac{3 - \kappa_1}{\kappa_1 - 1} - \frac{\Gamma(3 - \kappa_2)}{\kappa_2 - 1} \right] \varepsilon_x \\ \gamma_{xy2} &= \gamma_{xy1} / \Gamma \\ \Gamma &= \mu_2 / \mu_1, \kappa = (3 - \nu) / (1 + \nu) \end{aligned}$$

式中, μ, ν 为材料的剪切弹性模量和泊松比; $\kappa = 3 - 4\nu$ 和 $\kappa = (3 - \nu) / (1 + \nu)$ 分别代表平面应变和平面应力的情况。

2. 剥离界面

当界面处有未结合部或者较大的缺陷和孔穴时,即使两侧材料的边界在界面处有相同的几何位置,但两侧是分离的情况(见图1-10b),必须作为剥离界面处理。剥离界面上下两侧的材料是不接触的,即表面是自由的,故而剥离界面实际上是开口型的界面裂纹模型。剥离界面必须满足以下表面自由条件

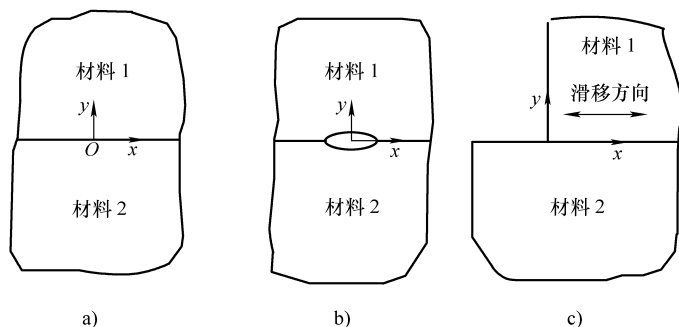


图 1-10 界面的分类

a) 完全界面 b) 剥离界面 c) 接触界面

$$P_{i1} = P_{i2} = 0, \quad i = 1, 2, 3 \text{ 在剥离区内} \quad (1-2)$$

对于图 1-10b 所示的二维界面, 可进一步描述为

$$\sigma_{y1} = \tau_{xy1} = 0, \quad \sigma_{y2} = \tau_{xy2} = 0, \text{ 在剥离区内}$$

为了保证式 (1-2) 的成立, 要求剥离区内的开口位移 $\delta_v = v_1 - v_2 \geq 0$, 但这是一种理想化了的要求, 实际上在剥离界面和完全结合界面交界处附近, 这一要求是很难被满足的。值得注意的是, 并不是未结合的部位都可以作剥离界面处理, 而必须根据实际变形过程中是否分离或接触, 来选用合适的界面模型。

3. 接触界面^[20]

接触界面指两材料未结合, 但由于外力或残余应力的作用而接触在一起的界面。接触界面在变形后, 通常可以分为三个区域, 即粘着区、开口区和滑移区。粘着区指接触在一起的界面两侧的材料点在变形后仍在一起的区域, 其界面上的边界条件与完全结合界面的条件, 即与式 (1-1) 相同。开口区指变形前接触在一起的点, 变形后分离的情况, 其边界条件与剥离界面时相同。滑移区指变形前接触在一起的点, 变形后虽然仍与另一材料相接触, 但沿接触面产生一个相对位移的情况。接触界面的滑移区, 通常也称作滑移界面, 在小变形前提下, 需满足以下边界条件

$$P_{i1} = -P_{i2}, \quad u_{n1} = u_{n2}, \quad \sigma_{n1} = \sigma_{n2} \leq 0, \quad \tau_{t1} = \tau_{t2} = \pm f \sigma_n \quad (1-3)$$

式中, 下标 n 代表界面法线方向的物理量; t 代表切线方向的物理量; f 为接触面处的动摩擦因数, 正负号要根据相对位移的方向来确定。

对于图 1-10c 所示的二维界面, 可表达为

$$\sigma_{x1} = \sigma_{y1} \leq 0, \quad v_1 = v_2, \quad \tau_{xy1} = \tau_{xy2} = \pm f \sigma_y$$

必须指出, 式 (1-3) 实际上只能是近似成立的。如设界面上的位移场和面力场分别为 $u_1(x)$, $v_1(x)$, $P_{i1}(x)$ 和 $u_2(x)$, $v_2(x)$ 和 $P_{i2}(x)$, 严密的边界条件应为

$$v_1(x) = v_2(x + \Delta x), \quad P_{i1}(x) = -P_{i2}(x + \Delta x), \quad \Delta x = u_1(x) - u_2(x + \Delta x)$$

只有在微小滑移和小变形条件下, 上式才可进行 Taylor 展开, 而近似为式 (1-3)。

接触界面内究竟出现什么样的粘着区、滑移区和开口区,一般事先是无法确定的,需要根据具体的受力情况,通过重复迭代的方法求解^[21]。在大型商用有限元程序中,一般都有接触分析的功能,用户通常只需指定接触界面即可。

由上所述,作为由表面工程技术的发展所催生的学科,界面力学一方面必须为涂覆层结合材料的强度和可靠性评价提供必要的理论依据,另一方面,也必须为新型涂覆层材料与结构的设计与开发提供理论指导。由于界面端应力奇异性和界面裂纹裂尖的振荡应力奇异性,以及界面本身与母材的强度不同,传统的强度评价方法,如以应力为基本评价参数的材料力学式的方法,和以裂纹应力强度因子为基本评价参数的断裂力学式的方法,都不能直接用来评价结合材料的强度或断裂行为,而必须建立一套专门的理论。为了建立适合于涂覆层材料的结合强度和可靠性评价方法,必须从涂覆层材料本身微观结构、涂覆层/母体材料的高效及高精度数值分析、界面裂纹尖端和界面端附近奇异应力场对界面破坏影响参数的评价、测定界面强度特性值的标准实验方法的建立、强度或断裂准则的确立及在工程中的应用等几个方面展开系统的研究。

1.6 表面工程的应用进展及发展动向

随着高速、重载等基础工业及高新技术产品的发展,对优质、高效表面改性及涂层技术的需求向纵深延伸,国内外在该领域以及与纳米科技、纳米力学等相关学科相互促进的局势下,在诸如“复合表面改性”“纳米涂镀层技术”以及“表面改性 with 涂层制备工艺模拟和力学性能预测及表征”等方面都有着突破性的进展,这些方面的进步对工业装备乃至微型电子器件的失效控制及可靠性提高起着至关重要的作用。近年来,复合表面工程和纳米表面工程以及涂层或薄膜纳米力学行为的研究等已日益成为表面工程研究领域新的发展方向。

1.6.1 复合表面工程的现状及发展趋势

复合表面工程包括多种表面工程技术的复合和不同材料的复合两种形式。在单一表面技术发展的同时,综合运用两种或多种表面技术的复合表面技术有了迅速的发展,如热喷涂和激光重熔的复合、热喷涂与刷镀的复合、化学热处理与电镀的复合、粘涂与铸渗等等。复合表面改性技术通过最佳协同效应使工件材料表面体系在技术指标、可靠性、寿命、质量和经济性等方面获得最佳的效果,克服了单一表面技术存在的局限性,解决了一系列工业关键技术和高新技术发展中特殊的技术问题。强调多种表面工程技术的复合,是表面工程的重要特色之一^[22]。此外,即使是同一种表面技术,通过采用与该技术匹配的多种不同材料的复合,也可达到复合表面技术的效果。目前,由各种材料复合获得的复合涂层种类主要有:金属基陶瓷复合涂层、陶瓷复合涂层、多层复合涂层、梯度功能复合涂层等。例如,球墨铸铁是具有较好综合性能的涂层材料,但单一球墨铸铁涂层的抗磨性差,通过在球墨铸铁中添加硬质陶瓷相可显著提高其耐磨性能。大连

理工大学工业装备结构分析国家重点实验室固体实验力学课题组采用自行设计的复合热力熔渗法新技术在钢或铁铸件表面制备了 WC 颗粒增强铜合金基梯度复合涂层（图 1-11），用有限元法模拟了该涂层材料的热应力分布，并对涂层组织、相结构、涂层力学性能和磨料磨损耐磨性等进行了研究^[23]。该研究可在较低成本情况下，获得大尺寸、高耐磨性的梯度涂层制件，它们在电力、汽车等行业中具有良好的应用前景。具有该梯度涂层的材料将达到表面高硬度和高耐磨性以及基体高韧性的指标。图 1-12 显示了我们课题组为发电厂制备的表面耐磨 MPS 型复合合金新辊套的实物照片^[24]。

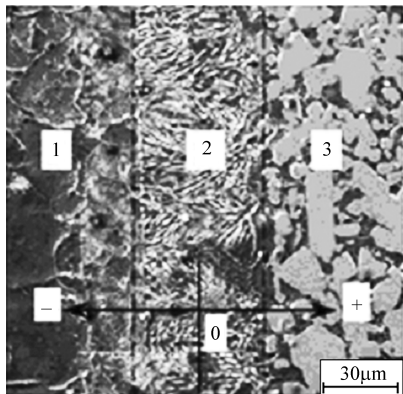


图 1-11 复合合金涂层的显微组织
1—钢基体 2—过渡层 3—WC 颗粒
增强复合合金涂层 0—能谱分析基点



图 1-12 MPS 型复合合金新辊套

1.6.2 多元多层纳米复合涂镀层技术的现状及发展趋势

由于近年来低维纳米材料技术的迅猛发展，纳米材料的结构化问题越来越受关注。与表面工程相关的纳米结构涂镀层具有特殊的表面性能，因而同传统涂镀层相比更能够满足表面工程设计中苛刻的工况条件。而且，利用不同纳米涂层材料的性能优点，在基体表面形成多元多层复合纳米涂层（含成分渐变的梯度层）对涂镀层性能提高更有意义。国外已开展单层涂层厚度为纳米级，层数在 100 层以上的多元多层复合涂层技术的研究，所制备的涂层具有较高的耐腐蚀性、韧性和强度，和基体的结合强度也好，表面粗糙度低，这对高速切削机械加工十分有利。国外已列入主要发展方面，预计在纳米级精细涂层材料研究和应用领域会有新的突破。因为纳米复合涂层技术具有抗磨损、抗高温氧化腐蚀、隔热等功能，能扩大涂层制品使用范围，延长使用寿命，是一项将会得到迅速发展的技术。

在国内，已有很多学者开始对纳米复合涂镀层进行研究。如在传统的电刷镀溶液中，加入纳米粉体材料，可以制备出性能优异的纳米复合镀层^[25,26]，例如，在笔者实验室中，已经成功地制成具有纳米结构的羟基磷灰石（HAP）和碳纳米管生物复合镀层^[26]，而 HAP 是提高人工关节表面生物兼容性的关键物质。在传统的机油添加剂中，加入纳米粉体材料，可以提高减摩性能并具有良好的

的自修复性能^[27,28]。此外, CVD、PVD 等方法是获得纳米结构材料的典型方法, 在芯片等微型器件表面制备多层纳米薄膜已被证明是目前最有可能获得成功的技术方案。纳米热喷涂技术是制作纳米结构材料的另一种极有竞争力的方法。与其他技术相比, 它有许多优越性: 工艺简单, 涂层和基体选择范围广, 涂层厚度变化范围大, 沉积速率高, 以及容易形成复合涂层等。应用液料热喷涂法通过液料与热源的交互作用不仅可以获得纳米结构涂层, 还能够制作纳米粉。

可以看出, 表面工程是促进纳米技术, 特别是纳米材料结构化发展的主要学科之一。表面工程对纳米材料的成功应用, 以及用表面工程技术制备纳米结构涂镀层的发展, 正在形成纳米表面工程技术新领域。

1.6.3 涂层/薄膜工艺力学和力学性能预测的现状与发展趋势

表面改性与涂层技术作为表面工程的重要组成部分, 已经渗透到传统工业与高新技术产业部门, 根据应用的要求反过来又促进表面功能覆层技术的进一步发展。根据使用要求, 对材料表面进行设计、对表面性能参数进行剪裁, 使之符合特定要求, 并进一步实现对表面覆盖层的组织结构和性能预测等, 已成为该领域重要研究方向。国外已对 CVD、PVD 及超音速喷涂等其他表面改性方法开展计算机模拟研究, 针对薄膜或涂层成形过程进行模拟, 采用宏观和微细观多层次模型, 对工艺和涂层各种性能及界面结合力进行模拟和预测, 对渗碳, 渗氮等化学表面热处理等工件渗层性能及残余应力等进行计算机模拟等, 从而使人们可以更好地控制和优化工艺过程。我国目前已开始这些方面的研究, 并取得初步成果, 但还需在诸如纳米结构热稳定性、纳米强化机理及涂镀层纳米力学性能精确表征等方面进行深入研究。

参 考 文 献

- [1] 徐滨士. 表面工程的应用与展望 [M]. 中国科学技术前沿 (1999/2000) 中国工程院版. 北京: 高等教育出版社, 2000: 337-358.
- [2] 朱履冰, 包兴. 表面与界面物理 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1992.
- [3] 滕新荣. 表面物理化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [4] 吴自勤, 王兵. 薄膜生长 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [5] 恽正中. 表面与界面物理 [M]. 成都: 电子科技大学出版社, 1993.
- [6] Panich N, Sun Y. Mechanical characterization of nanostructured TiB_2 coatings using micro-scratch techniques [J]. Tribology International, 2006, 39 (2): 138-145.
- [7] 胡爱萍, 孔德军, 朱伟. TiN 涂层残余应力对其界面结合强度的影响 [J]. 工具技术, 2008, 42 (11): 34-36.
- [8] 孔德军, 张永康, 鲁金忠, 等. 基于 XRD 的薄膜界面结合强度试验研究 [J]. 中国表面工程, 2007, 20 (1): 38-41.
- [9] Ballarre J, Jimenez-Pique E, Anglada M, et al. Mechanical characterization of nano-reinforced silica based sol-gel hybrid coatings on AISI 316L stainless steel using nanoindentation techniques [J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203 (22): 3325-3331.

- [10] Yusoh K, Jin J, Song M. Subsurface mechanical properties of polyurethane/organoclay nanocomposite thin films studied by nanoindentation [J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 67 (2): 220–224.
- [11] Srinivasa R, Bakshi D L, Riken R P, et al. Nanoscratch behavior of carbon nanotube reinforced aluminum coatings [J]. Thin Solid Films, 2010, 518 (5): 1703–1711.
- [12] Abhishek C, Navneet K, John R A. Nanoscratch and nanofriction behavior of hafnium diboride thin films [J]. Wear, 2008, 265 (11–12): 921–929.
- [13] Matthew T T, David J P, Xie Z H, et al. Microstructural effects on indentation failure mechanisms in TiN coatings: Finite element simulations [J]. Acta Materialia, 2007, 55 (7): 2489–2501.
- [14] Wang J S, Zheng X J, Zheng H, et al. Evaluation of the substrate effect on indentation behavior of film/substrate system [J]. Applied Surface Science, 2010, 256 (20): 5998–6002.
- [15] Tkaya M B, Zahouani H, Mezlini S, et al. The effect of damage in the numerical simulation of a scratch test [J]. Wear, 2007, 263 (11–12): 1533–1539.
- [16] Chatterjee A, Polycarpou A A, John R, Abelson J R, et al. Nanoscratch study of hard HfB_2 thin films using experimental and finite element techniques [J]. Wear, 2010, 268 (9–10): 677–685.
- [17] 高志, 潘红良. 表面科学与工程 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2006.
- [18] Yuuki R, Xu J Q. Simulation analysis of fracture in ceramic/metal bonded joints [J]. Trans. JSME, 1994, A60 (579): 2544–2551.
- [19] Dundurs J. Boundary conditions at interfaces. Micromechanics and Inhomogeneity—The Toshio Mura 65th Anniversary Volume [M]. Berlin: Springer Verlag, 1990: 109–114.
- [20] Xu J Q, Mutoh Y. Stress singularities at the frictional contact interface edge with small slipping [J]. Journal of the Society of Materials Science, 2002, (51): 1253–1258.
- [21] Xu J Q, Mutoh Y, Kondoh K. Boundary element analysis of fretting fatigue tests and stress singular behaviors at the contact edge [C]. // First Asian–Pacific Congress on Computational Mechanics. Sydney, Australia; Elsevier Science 2001: 1057–1062.
- [22] 师昌绪, 徐滨士, 张平, 等. 21 世纪表面工程的发展趋势 [J], 中国表面工程, 2001, 50 (1): 2–7.
- [23] Zhou Xia, Qu Guohui, Zhou Jiyang, et al. Fabrication of composite alloy cladding material by brazing process. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 168 (2): 280–285.
- [24] 周霞. 钎焊法制备具有硬质颗粒复合合金耐磨层的复合材质铸钢件的研究与应用 (博士后研究报告). 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2001–10.
- [25] Wu B, Xu B S, Zhang B, et al. Preparation and properties of $\text{Ni}/\text{nano-Al}_2\text{O}_3$ composite coatings by automatic brush plating [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201 (16–17): 6933–6939.
- [26] 钱峰. 生物纳米复合镀层的微细观结构与力学行为的实验与模拟研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- [27] Choi Y, Lee C, Wang Y H, et al. Tribological behavior of copper nanoparticles as additives in oil [J]. Current Applied Physics, 2009, 9 (2): e124–e127.
- [28] Kang X H, Wang B, Zhu L, Zhu H. Synthesis and tribological property study of oleic acid–modified copper sulfide nanoparticles [J]. Wear, 2008, 265 (1–2): 150–154.

第2章 纳米表面工程及其基本力学问题

2.1 纳米科技与纳米表面工程

随着纳米科技的发展,微机电系统的设计、制造日益增多,制造技术已由亚微米层次进入到原子、分子级的纳米层次。纳米机器人、纳米钳、纳米电机、……,此类机电系统涉及大量的表面科学与表面技术问题,且随着尺寸减小和表面效应的出现,传统的表面设计和加工方法已不再适应。此外,要求材料在特殊情况,如超高温/低温、超高压、高真空、强氧化还原或腐蚀环境以及存在辐射、声吸收、信号屏蔽、承受点载荷等条件下服役的情况越来越多,由于纳米材料在力、电、声、光、热、磁方面表现出与宏观材料不同的特性,能够显著改善材料表面特性,因此传统材料表面纳米化显得特别重要。纳米表面工程正是在这一基础上诞生的,它将纳米材料用于固体表面改性,即纳米材料和纳米技术与表面工程交叉、复合、综合并开发应用。

如上所述,基于纳米科技的表面工程,即纳米表面工程,是表面工程技术发展的一个新阶段,也是纳米科学技术与材料科学技术和表面工程的有机结合及应用。将纳米材料与表面涂层技术相结合,不仅给涂层技术进一步提高提供了条件,还有利于具有优异特性纳米材料的扩大应用。纳米表面工程使得表面工程技术更加高效、优异,同时进一步促进了纳米科学技术的研究与发展。纳米表面工程主要依赖介观材料、介观结构、介观尺度来实现其加工与改性的目的。利用纳米表面工程技术得到的表面不仅在各项物理、化学、力学性能上得到改善提高,而且更加节省资源降低污染。虽然纳米表面工程的提出仅有几年时间,它的广阔前景已开始被人们接受和认识,有些纳米表面工程技术已经得到实际应用,且随着纳米科技的发展和在其他学科对其需要产生的动力推动下,纳米表面工程会不断更新、深化及发展壮大。虽然纳米材料在表面工程中的研究取得了很大进展,但也有许多问题有待解决。如纳米材料制备和合成技术的发展与完善,纳米材料宏观性质的准确测试技术与计算方法的研究,纳米材料微观结构的进一步深入研究,纳米材料的微观结构和宏观性质之间依赖关系的研究,以及如何利用微观结构的设计与控制,发展具有新颖性能的表面纳米涂层材料,以拓宽纳米材料在表面工程中的应用领域等。所有这些问题的进一步研究,必将对纳米科技的内涵、理论基础及研究方法等产生深远的影响,并能不断衍生出新的学科分支,如纳米摩擦学、纳米力学、纳米生物学等。

2.2 纳米科技及其在纳米表面工程中的研究热点

2.2.1 纳米科技简介

纳米科技是 20 世纪 80 年代末期开始兴起的新技术, 所研究的领域是人类过去从未涉及的非宏观、非微观的中间介观领域, 它的出现打开了通向未知世界的一扇大门, 是一门在纳米尺度 ($1 \sim 100 \text{ nm}$) 范围内, 研究电子、原子和分子运动规律和特性的高技术学科, 其涵义是人类在纳米尺寸 ($10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ m}$) 范围内认识和改造自然, 是通过直接操纵和安排原子、分子而创造特定功能的新物质。这就标志着人类改造自然的能力已开始延伸到原子、分子水平, 人类科学技术已进入一个新的时代, 即纳米科技时代。纳米科技的迅速发展是在 20 世纪 80 年代末、90 年代初。80 年代初发明了纳米科技研究所需的重要仪器——扫描隧道显微镜 (STM)、原子力显微镜 (AFM) 及近场显微镜 (Near-field Microscopes) 等微观表征和操纵技术, 成为纳米结构测量及操作所需的“眼睛”及“手指”, 它们对纳米科技的发展起到了积极的推动作用。与此同时, 纳米尺度上的多学科交叉展现了很强的生命力, 迅速形成一个有广泛学科内容和潜在应用前景的研究领域。

纳米科技不仅为人类的创新研究提供了新思路, 成为当前科学研究领域的热点, 并且对整个社会产生巨大的冲击。微电子及系统技术在 20 世纪末为世界带来第二次工业革命, 使世界在短短三四十十年间的进步, 超越过去几千年。由于人类对微小化材料的殷切需求, 已由原来的微米 (10^{-6} m) 范围进入了纳米 (10^{-9} m) 范围的时代, 在面临 21 世纪高科技发展的竞争中, 纳米技术及材料的发展, 将是各国高科技发展政策中不可或缺的一环。人类科技 21 世纪的发展将更趋向于轻薄短小、多功能、物美价廉的方向发展。纳米技术与材料在过去十几年来, 在集成电路 (IC) 技术及纳米材料的发展下, 已有相当突破性的研究成果, 这些研究发展主要方向是重在物理、化学、材料、化工、电机、光电与机械等方面, 在实际应用上具有特殊及特定功能性, 它的发展需要基础物理、化学、材料、电机及机械等相关领域做有效的整合。这样的整合, 近年来在研究上有突出的发展, 它不仅具有应用的价值, 更在基础科学开发了许多新领域。例如: 纳米结构感测材料、电子陶瓷、光电材料、场发射显示器、微制动器、微机电系统等应用上的开发。

纳米科技是多学科交叉性的综合学科, 主要包括纳米体系物理学、纳米化学、纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学、纳米加工学、纳米测量学及纳米力学 8 个学科。这 8 个学科既具有相关性, 又具有各自领域独立的科学框架, 共同构成了纳米科技体系。

纳米科技的本质是能够在分子层次制造加工、利用新的分子构建技术将原子与原子结合, 从而制备大型结构材料或系统的能力。由纳米分子组成的块体材

料,同大小约为1 nm的独立分子相比较,其结构特征及行为呈现重要的改变,纳米技术关心的就是在结构与成分上因其纳米规模的大小,而出现奇特性质以及可以显著改善物理、化学、生物及力学性质、现象与过程的材料及其系统,其目标在于:①借由控制原子、分子及超分子的结构和装置以利用这些性质,②学习如何有效地制造与利用这些装置,③维持纳米材料界面的稳定,④在纳米及显微规模下整合这些纳米结构。

纳米材料的奇异特性行为并非仅仅因为材料规模大小的降低,更重要的原因是其内在本质显著的变化如尺寸限制、界面现象以及量子力学的影响等。只要能够控制这些关键影响因素,就能够改善材料特性及其装置的功能。已有因降低结构的大小而表现独特性质的实体,如碳纳米管、量子线与点、纳米涂层与薄膜、以DNA为基础的结构以及激光发射器等。如果我们能够发现并充分利用纳米材料与结构的基本原理,上述这些新形式的材料与装置将成为纳米科技时代的先驱。

对传统材料性质和设备操作方面的模型和理论一般多以大于100nm的“临界长度”为假设基础。当材料结构至少有一维在此临界长度以下时,经常就会出现为传统模型及理论所无法解释的行为。为了发掘介于个别原子、分子及由成千上万个分子组成的块材之间的介观领域纳米材料的新奇现象,来自各个领域的科学家对纳米结构材料的设计、制备、分析及计算等进行了全方位的研究,目的在于弄清纳米材料的设计、制备原理、结构及其特殊性能之间的关系,从而使得纳米结构或元件成为一个性能可控的系统。纳米结构与材料的不同制备方法就为纳米材料设计、制备、结构与应用特性的研究提供了一个很好的范例,它主要包括小部分的“自上而下”(top-down)的极小型化法和大部分的“自下而上”(bottom-up)的次微米组合法,如图2-1所示。所谓“自上而下”是指通过微加工或固态技术,不断在尺寸上将人类创造的功能产品微型化;而“自下而上”,是指以原子、分子为基本单元,根据人们的意愿进行设计和组装,从而构筑成具有特定功能的产品。这种自下而上的技术路线将减少对原材料的需求量,降低环境污染。如科学家希望通过纳米生物学、纳米力学的研究,进一步掌握在纳米尺度上应用生物学及力学原理制造生物分子器件、微/纳电子机械系统及其功能薄膜材料等,这代表了纳米材料及器件可控制备研究的一个重要发展方向。

由上可见,纳米科技是在现代物理学与先进工程技术相结合的基础上诞生的,是一门基础研究与应用研究紧密联系的新兴科学技术。纳米材料是纳米科技的重要组成部分,但纳米科技不仅仅是纳米材料的问题,它是一门体现多学科交叉性质的前沿学科。现在已不能将纳米科技划归任何一个传统学科。如果将纳米科技与传统学科相结合,可产生众多的新的学科领域,并派生出许多新名词。若以研究对象或工作性质来区分,纳米科技包括三个研究领域:纳米材料,纳米器件,纳米尺度的检测、表征与计算。纳米材料是纳米科技的基础;纳米器件的研制水平和应用程度是人类是否进入纳米科技时代的重要标志;纳米尺度的检测、表征及计算是纳米科技研究必不可少的手段和理论与实验的重要基础。

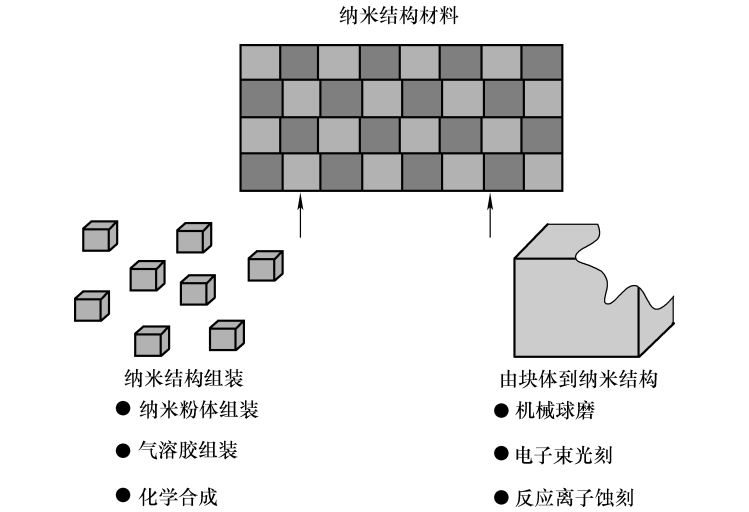


图 2-1 纳米结构材料“自下而上”或“自上而下”的制备过程示意图

2.2.2 纳米材料分类及特性

谈到纳米材料及其应用，首先应清楚什么是宏观领域和微观领域，以及纳米材料是怎样界定的，这样才能更好地理解纳米材料及其在表面工程中的应用和其功能。

宏观领域是指以人的肉眼可见的物体为最小物体开始为下限，上至无限大的宇宙天体；微观领域是以分子原子为最大起点，下限是无限的领域。

纳米材料和技术是纳米科技领域最富有活力，研究内涵十分丰富的重要学科分支，主要包括：纳米材料物理、纳米材料制备技术（纳米粉体、纳米薄膜、纳米非晶晶化材料）、纳米材料的测试表征与纳米新材料研制及其应用。“纳米”是一个尺度的度量，日本在 1974 年底最早把这个术语用到技术上；但是以“纳米”来命名的材料出现在 20 世纪 80 年代，它作为一种材料的定义把纳米颗粒限制到 1 ~ 100nm 范围，而纳米技术是指在纳米尺度上对物质和材料进行研究和处理的技术。

纳米材料广义上是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料，而从狭义上说，就是有关原子团簇（多个原子组成的小粒子）、纳米颗粒、纳米线、纳米薄膜、碳纳米管和纳米固体材料的总称。纳米材料按照不同的标准划分，就有不同的形式。如果按材料的结构划分，纳米材料可分为四类：①零维纳米超微粉末（零维原子簇或簇组装），指其三维尺度均在纳米尺度，如纳米尺寸颗粒，原子团簇等。②一维纳米结构或层状纳米结构，指其空间尺度有两维处于纳米尺度的材料，如一维纳米丝、纳米棒、纳米管等。③二维纳米结构或纤维状纳米结构，指在三维空间中有一维在纳米尺度，如纳米涂层/超薄膜、多层膜、超晶格等。因为上述这些单元往往具有量子性质，所以对零维、一维和二维的基本单元分别又有量子点、量子线和量子阱之称。④三维

纳米结构或纳米结构晶体,是指具有纳米特征结构的固体材料,即晶粒或晶界等显微构造能达到纳米尺寸水平的块状纳米金属晶体材料。纳米材料的结构分类如图 2-2 所示^[1]。若按材料的性质划分,纳米材料又可进一步分为纳米金属材料、纳米陶瓷材料、纳米高分子材料(纳米塑料、纳米橡胶、纳米胶粘剂、纳米涂料)和纳米复合材料(纳米增强金属/陶瓷材料、纳米改性高分子材料、纳米耐磨与润滑材料、超精细研磨材料);若从应用目的分类,可将纳米材料分为纳米电子材料、纳米磁性材料、纳米隐身材料、纳米催化材料、纳米吸附材料、纳米生物材料等;若从晶型或显微结构分类,还可将纳米材料分为晶体、准晶与非晶纳米材料或具有纳米结构的材料。无论如何划分,其中纳米颗粒、碳纳米管及纳米薄膜/涂层材料等都是典型而实用的纳米材料。

纳米材料由于其颗粒(丝、管或薄膜)尺寸在纳米范围,其粒度介于原子簇和超细微粒间,处于宏观物体和微观粒子交界的过渡区域,因而具有许多既不同于宏观物体、又不同于微观粒子的特性。从结构上看,纳米固体中包含纳米级粒度的颗粒组元及颗粒间的界面组元。由于颗粒极小,使得界面组元占总量的比例显著增加。例如,当纳米微粒直径为 5nm 时,材料中的界面组元体积约占总体积的 50%,即组成材料的原子约有一半是分布在界面上。这些原子排列的无序度、混乱度均较传统的晶态与非晶态

更高,因而界面组元的结构既与晶体的“长程有序”有别,也与非晶体的“长程无序、短程有序”不同,而是一种“结构特征分布”,即纳米结构材料的界面并不是具有单一的同样的结构,界面结构是多种多样的,纳米材料中的界面存在一个结构上的从短程有序到界面无序状态的特征分布。基于纳米材料的上述结构特征,纳米颗粒材料具有尺寸小、比表面积大、表面能高、表面原子比例大四大特点,而由纳米微粒组成的纳米固体则具有与晶态、非晶态和原子簇等不同的物理化学、电、热、磁及力学等特性。这些新特性取决于纳米颗粒材料本身的特殊性质和纳米制备技术,将纳米材料用于表面工程中,纳米材料这些特殊功能改变了固体表面层的固有特性,使其某些性能有极大提高。

纳米材料的各种特性包括表面/界面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等^[2]。表面/界面效应是指纳米粒子的表面/界面原子数与总原子数之比随粒径的变小而急剧增大后所引起的性质上的变化(图 2-3)。假定晶粒为正方体或球形,纳米固体材料中的界面体积分数可按公式: $C = 3\delta / (d + \delta)$ 计算,其中 δ 为界面厚度(约 1nm), d 为平均晶粒尺寸。从图 2-3 中可以看出,

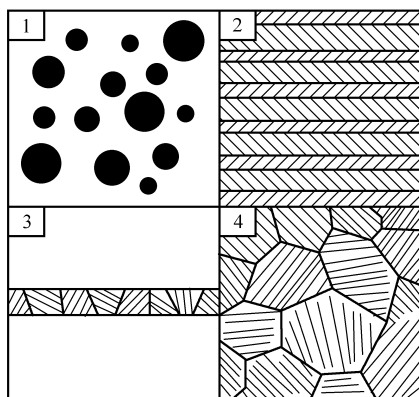


图 2-2 纳米材料的结构分类示意图^[1]

1—零维纳米晶体(零维原子簇)

2——维纳米晶体 3—二维纳米晶体

4—三维纳米晶体

粒径在 10nm 以下, 将迅速增加表面原子的比例。当粒径降到 5nm 时, 表面原子数比例达到约 50%, 几乎一半的原子集中到纳米粒子的表面。由于纳米粒子表面原子数增多, 表面原子配位数不足和高的表面能, 使这些原子易与其他原子相结合而稳定下来, 故具有很高的化学活性。小尺寸效应则指随着颗粒尺寸的量变, 在一定条件下会引起颗粒性质的质变。由于颗粒尺寸变小所引起的宏观物理性质的变化。

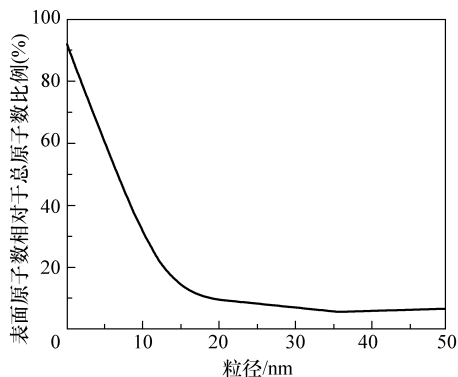


图 2-3 纳米固体材料表面/界面原子占总原子数的百分比随晶粒直径的变化

对超微颗粒而言, 尺寸变小, 同时其比表面积亦显著增加, 从而产生如下一系列新奇的性质 (光、热、磁、电、声、力学等)。当微粒尺寸下降到一定值时, 费米能级附近的电子能级由准连续能级变为分立能级, 吸收光谱阈值向短波方向移动, 这种现象称为量子尺寸效应。隧道效应是基本的量子现象之一, 即当微观粒子的总能量小于势垒高度时, 该粒子仍能穿越这一势垒。近年来, 人们发现一些宏观量如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量及电荷也具有隧道效应, 它们可以穿越宏观系统的势阱而产生变化, 故称之为宏观量子隧道效应。

由上述纳米材料的分类及特性, 可以明确纳米材料的定义以及对纳米材料的要求。纳米材料是指在纳米量级 (1 ~ 100nm) 内调控物质结构制成的具有特异性能的新材料。纳米材料又称为超微结构材料, 由原子团簇、纳米颗粒、纳米线、纳米微孔或纳米膜等纳米基元组成。这些纳米基元尺寸一般在 1 ~ 100nm 之间, 处在原子簇和宏观物体交界的过渡区域, 从通常的关于微观和宏观的观点看, 这样的系统既非典型的微观系统亦非典型的宏观系统, 是一种典型的介观系统 (图 2-4), 它具有表面效应、小尺寸/量子尺寸效应以及宏观量子隧道效应。当人们将宏观物体细分成超微尺度纳米基元后, 它将显示出许多奇异的特性, 即它的光学、热学、电学、磁学、力学、声学以及化学方面的性质和大块固体时相比将会有显著的不同, 如高强度、高塑性甚至超塑性, 低的熔点和烧结温度等性能。这些特性有利于材料力学性能的改善、材料表面改性 (材料表面合金化和陶瓷功能化) 以及加工具有特殊表面功能的材料。因此, 纳米材料不仅仅是颗粒尺寸减小的问题, 纳米材料的重要意义主要体现是在这样一个尺寸范围内, 其本身将产生许多既不同于宏观物体也不同于单个原子、分子的奇异性质或对传统材料的性质有十分显著的改进和提升。这就要求纳米材料在制备或应用过程中, 其尺寸、成分、形貌、晶型及表面物理化学特性等均可控制。

正由于纳米材料的上述一些特性和功能, 使其在各个领域用途广泛。国内外的教学科研部门、学者对此进行了大量的研究开发工作, 采用不同的手段研制出纳米材料, 并探索用于各个领域, 使其具有实用价值。人们现在关注的纳米材料

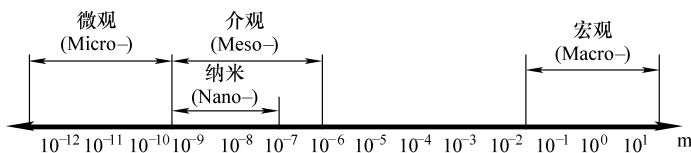


图 2-4 纳米基元所处的介观系统示意图

用于固体表面改性的纳米表面工程、纳米力学及纳米组装体系等方面的内容，即是纳米材料工程研究内涵的延伸以及与其他学科的交叉渗透。有关这方面的理论和实验研究都将十分活跃。

研究表面纳米材料和纳米结构及其相关力学问题的重要科学意义在于它开辟了人们探究纳米材料的新层次，是学科交叉、知识创新的源泉。由于纳米结构单元的尺度（1~100nm）与物质中的许多特征长度，如电子的德布洛意波长、超导相干长度、隧穿势垒厚度、铁磁性临界尺寸等相当，加之表面结构的复杂性，从而导致表面纳米材料和纳米结构的物理、化学及力学等特性既不同于微观的原子、分子，也不同于宏观物体，从而把人们研究纳米材料、创造知识及运用的能力延伸到介于宏观和微观物体之间的中间领域。在表面纳米领域发现新现象，认识新规律，提出新概念，建立新理论，为构筑纳米材料科学体系新框架奠定基础，也将极大丰富纳米力学等新领域的研究内涵。纳米尺度基元的表面修饰改性及在表面工程中的运用等形成了当今纳米材料研究新热点，人们可以有更多的自由度按自己的意愿设计合成具有优良力学性能的纳米表面新材料或对传统复合材料进行纳米改性。

2.2.3 与纳米表面工程相关的纳米科技的几个热点研究领域

纳米科技的进步一方面发展和丰富了表面科学技术，同时在表面工程中的应用研究同样正在获得日益广泛的关注。这种应用研究目前最主要的是材料表面纳米化。钢铁或一般的合金材料的晶粒较大，但材料表面如果被纳米化，即在材料近表面的晶粒达到纳米尺度，那么由此产生的大量纳米晶粒间的晶界或缺陷，就会使材料的力学性能有明显改善，同时再进行其他表面处理如氮化等就变得相对容易。更广泛的材料表面纳米化方法是采用各种纳米表面工程技术制备含有纳米颗粒组元的表面纳米涂镀层或纳米薄膜。纳米涂层可以明显或者彻底改变基体材料各方面的特性，尤其是力学性能，同时赋予材料新的功能特性。纳米材料在表面工程中的具体应用研究体现在表面精加工、制备功能涂料、功能复合镀层、功能性薄膜材料、热喷涂材料和作为抗磨减摩润滑材料等诸方面，且取得了显著的进展。本节围绕上述内容简要介绍纳米科技在表面工程中的几个热点研究领域。

1. 纳米组装体系设计与研究

纳米组装体系包括纳米阵列体系、纳米微粒与介孔（微孔）固体组装体系和金属/半导体/铁电体、铁磁体/半导体等纳米超结构组装体系以及纳米粒子组

装体系等。纳米阵列体系的研究目前主要集中在金属纳米颗粒或半导体纳米颗粒在绝缘衬底上整齐排列的二维体系。将来可以发展成纳米粒、丝和管为基本单元在一维、二维和三维空间的有序或无序排列。纳米微粒和介孔组装体系是利用基体介孔和纳米微粒本身及其相互间耦合的特性来获得新的特性。介孔可以互相使纳米微粒隔离，也可以通过空隙连通。体系的特性可用介孔的尺寸、排列次序、比表面和纳米微粒的体积分数等诸多因素来调节。基体可以是无机多孔体或高分子多孔体，介孔可以是有序的或无序的。纳米微粒可以是金属、半导体、氧化物、氮化物或碳化物，也可以是复合物。纳米超结构是两种以上纳米材料组装体系，如半导体纳米管和金属纳米管可以组装成具有隧道结的纳米管。纳米粒子组装是以纳米粒子为结构单元，通过各层次的结构设计，并结合化学修饰技术，对组装单元之间的相互作用加以利用或者对其进行主动的操控，从而构筑具有崭新功能和特性的二维、三维等高级结构的技术^[3-5]。纳米粒子组装是将纳米粒子组织化、结构化和有序化的一项技术，这种纳米粒子的复合结构将会产生一系列新的物理化学性质，且有重要的应用前景。如 Alivisatos 等人首次用自组装膜法实现了半导体纳米粒子的组装^[6]。他们先在 Au 上组装 1, 6-己二硫醇，然后将其浸入 CdS 纳米粒子的溶液中，利用 CdS 和自组装膜表面化学作用，将 CdS 纳米粒子固定在膜上，从而实现了二维组装，如图 2-5 所示。纳米组装体系的发展为研制纳米器件提供了物质基础。

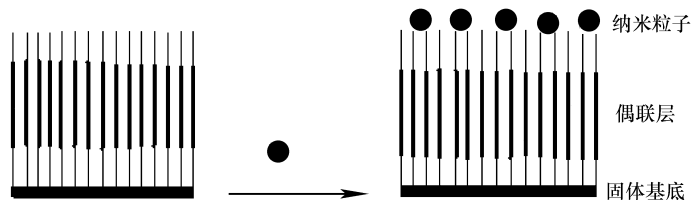


图 2-5 自组装膜法组装纳米粒子

纳米器件是以量子效应为基础的微电子器件，它在很大程度上应用了纳米组装体系的研究成果。目前已在实验室问世的纳米器件有 Si-SiO₂ 发光二极管、Si 掺 Ni 纳米颗粒发光二极管等。目前的研究集中到高密度信息处理用的新一代量子阱器件上，如谐振隧道晶体管、量子点大容量电子存储器和单电子晶体管等。

纳米器件的诞生意味着微电子学进入纳米电子学的新时代，而纳米组装体系进一步发展成为原子（分子）组装体系将能按照人们的预想设计和制造新材料，有人将这种新材料称为图案材料。由此可见，纳米结构可能是纳米材料研究发展的一个主导方向。

2. 纳米涂层（薄膜）的设计与合成

随着纳米科技的发展及其在表面工程上的应用，纳米表面工程显示了极大的应用前景。具有力、热、声、光、电、磁等特异性能的低维、小尺寸、功能化的纳米结构涂层可以显著改善材料的性能，因而纳米涂层成为近年来国际上研究的

热点之一，其焦点聚集在功能涂层的改性及其设计合成方面。

纳米涂层按照不同的标准有不同的分类。根据纳米涂层的结构可将其分为两类：即单层涂层和多层涂层。单层涂层包括构成涂层的晶粒/微粒尺度在纳米级以及其中主要增强相尺度是纳米级两种情况；多层涂层是指组成它的每一层都是属于构成涂层的晶粒/微粒尺度在纳米级或主要增强相尺度是纳米级的纳米涂层的情况。根据纳米涂层的成分又可将其分为三类：即单一涂层材料纳米涂层、低维纳米材料增强复合材料涂层以及纳米多层膜涂层。在纳米多层膜涂层中，其每一层或晶粒尺寸都处于纳米尺度。对于涂层性能的改善有许多途径和方法：一种是将适当的元素合金化到已有涂层中以改变涂层性能，这种方法称作“合金化改性涂层”。在许多情况下，单一涂层材料的性能无法达到实际要求，因此，复合涂层材料随之诞生，在复合涂层材料中，不同的材料性质以一定方式结合在一起并产生新的性质，这种新材料的最终性质经常由形成复合材料的单体间的相互作用所控制，这就是上述第二种方式“纳米增强复合涂层”和第三种方式“多层膜涂层”。当层或晶粒尺寸处于纳米尺度时，超点阵效应可以进一步改善材料的性质。上述三种纳米改性涂层的结构示意图如图 2-6 所示。

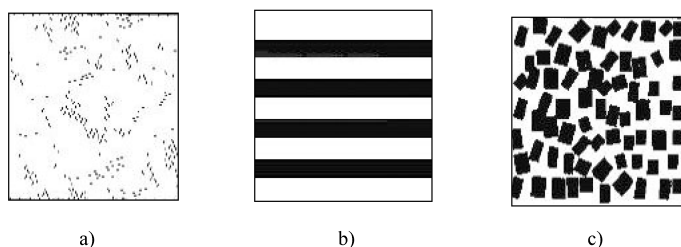


图 2-6 三种纳米改性涂层的结构示意图

a) 合金化 b) 多层膜 c) 纳米复合

有关纳米涂层材料尤其是纳米复合涂层材料设计与合成中的一个核心问题是如何描述不同材料怎样在原子和化学水平上结合而成固体表面的。所有合成的、通过原子水平调制的结构，都包含不同的界面。正是这些原子水平调制的界面结构表现出完全不同于体材料的光、电、磁和力学性质。纳米涂层设计的任务就在于按照纳米表面工程学中很多重要纳米涂层技术所涉及界面问题的要求，揭示发生在表面、界面上各种现象的物理本质，补充实验不能直接测量的内容，并在纳米尺度和相应的时间尺度上考察原子水平的集体动力学行为，从而能了解微观机制，设计和预见新材料。例如要求设计特定技术所要求的固—固、固—液界面材料，包括控制其摩擦、磨损、氧化、腐蚀、优化润滑和动态接触过程等。所有这些都属于表面/界面的材料动力学行为，涉及的问题非常复杂，或多或少地包含了表面力学性质变化、表面化学、相变等过程。解决这些问题还寄希望于纳米物理范畴的先进理论计算方法。目前最有力的理论手段是分子动力学模拟和蒙特卡罗模拟，它们是微观层次与连续介质层次在理论计算方法上的衔接而发展起来的相应计算手段。

对于纳米涂层材料的设计问题,理论上首先应设计好作为构建单元的介观实体。这种介观实体由几十个原子至几千个原子组成,它们的结构和特性是多变的,有很强的可装配性。现在的加工技术已能将它们制造出来,然后由它们组装成具有新的最佳特性的宏观材料。但由于纳米涂层材料设计的复杂性,加之分子动力学模拟方法的现实性,目前仍有赖于经验模型。因此,纳米涂层材料的设计研究极富挑战性。

纳米材料涂层及其技术正随着纳米材料的发展而发展。纳米材料研究正在不断提高与开发表面涂层所具备的特性和潜在的功能。在纳米材料的制备合成技术不断取得进展和基础理论研究日益深入的基础上,诸如纳米生物涂层^[7, 8]、智能涂层^[9, 10]、压电涂层^[11, 12]等纳米功能涂层将会有更快、更全面的发展,制备方法也在不断得到创新和完善,其应用将遍及多个领域。

3. 纳米颗粒表面修饰和包覆的研究

由于纳米粒子具有许多特殊的性质,人们对纳米材料的研究表现出极大的热情,先后合成出多种功能先进、性能突出的纳米及纳米复合材料。因为纳米粒子具有特殊的表面性质,要获得稳定而不团聚的纳米粒子,必须在制备或分散纳米粒子的过程中对其进行表面修饰(包括表面改性和表面包覆)。表面修饰对于纳米粒子的制备、改性、保存和应用都具有非常重要的作用。纳米粒子的表面修饰技术是一门新兴学科,20世纪90年代中期,国际材料会议提出了纳米粒子的表面修饰工程新概念,即用物理或化学方法改变纳米粒子表面的结构和状态,赋予纳米颗粒新的功能,并使其物理化学特性(如粒度、流动性、吸附、润湿、分散性及带电特性等)得到改善,实现人们对纳米粒子表面的控制。

纳米粒子的表面修饰研究主要包括3个方面:

- 1) 研究纳米粒子的表面特性,以便根据应用需要有针对性地对其改性。
- 2) 利用上述结果对粒子的表面特性进行分析评估。
- 3) 确定表面修饰剂的类型与处理工艺。

纳米粒子表面修饰的目的就是通过各种表面修饰方法提高纳米粒子的表面活性,改变纳米粒子的表面状态,改善纳米粒子的分散性,从而解决纳米合成、存储和应用等过程中纳米颗粒长大和团聚问题,为纳米粒子在表面工程中的应用及纳米材料的自组装等奠定基础。纳米粒子经表面改性后,表面形成一层具有核—壳结构的包覆层^[13-17]。这样的结构可以使纳米颗粒具有更好的稳定性、耐候性等,也更有利于新材料、新功能的开发。几乎可以说没有纳米材料包覆,就没有纳米材料的应用,而且纳米颗粒新用途的开发也离不开纳米材料的包覆技术。然而,纳米颗粒修饰机理目前还很不完善,这与纳米颗粒的广阔应用前景是非常不协调的,因此,有关纳米颗粒包覆的研究吸引了越来越多的研究者,且已逐步发展成为一个新的研究领域。

纳米微粒的表面修饰,主要是依靠修饰剂(或处理剂)在其微粒表面的物理、化学吸附、化学反应、包覆或成膜等来实现的。因此,表面修饰剂的种类、性质以及纳米颗粒表面修饰方法是纳米微粒表面改性处理效果的主要决定因

素^[18]。可用做纳米微粒表面修饰的表面修饰剂主要包括偶联剂（具有两性结构的物质）、超分散剂（一种新型的聚合物分散助剂，主要用于提高纳米微粒在非水介质中的分散稳定性）、表面活性剂（阳离子、阴离子和非离子型等）以及有机聚合物等。有关纳米颗粒包覆技术按照不同的方式也有多种分类，如按反应体系的状态分为固相包覆法、气相包覆法和液相包覆法，按包覆的性质分为物理包覆法和化学包覆法，按壳层物质的性质分为金属包覆法、无机包覆法和有机包覆法等。表面修饰纳米粒子作为一类新型的纳米粒子材料，必然也具有各种纳米效应及由此而产生的各种特殊性质。同时，由于它又具有特殊的结构，所以它还具有通常纳米粒子所不具备的稳定性、分散性等特点。此外，表面修饰层的存在还使它具有与通常纳米粒子不同的化学反应特性，光学、电学、磁学特性等，这使它在诸多领域尤其在纳米表面工程领域有着重要的应用前景。表面修饰纳米粒子可应用于纳米电子器件、纳米薄膜/涂层、纳米润滑等领域。如经有机分子修饰的 CdTe 颗粒可自组装来制备发光 CdTe 纳米线以及获得银、硫化银等的二维自组装结构的纳米材料^[19]；经有机分子修饰的纳米 WC - 12Co 喂料可通过超音速热喷涂法制备纳米 WC - 12Co 耐磨涂层^[20]；表面经油酸修饰的纳米 Cu 微粒作为润滑油添加剂，由于在较高载荷下的摩擦表面能够形成单质铜和油酸的沉积膜，因而具有优异的抗磨减摩性能^[21]。

尽管纳米材料在表面工程中的应用研究进展迅速，发展前景令人鼓舞，但这方面的工作才刚刚开始，许多技术离实际应用还有差距，诸如纳米材料的可控制备、添加、分散、纳米结构的设计优化组装和纳米薄膜/涂层的结构性能表征与强化机理等，许多关键技术尚需攻克。随着纳米科技的深入研究和发 展，纳米技术在材料表面工程领域将得到更广泛和更深入的应用，通过纳米材料科学技术对传统产品的表面改性，发展纳米结构新型产品的纳米表面工程，顺应了纳米科技的发展方向，对其他学科和我国工业的发展将起着非常重要的作用。

2.3 纳米表面工程基本力学问题

随着纳米科学技术的快速发展，纳米材料和纳米技术与传统表面工程交叉、复合、综合并开发应用，由此“纳米表面工程”应运而生。纳米表面工程是以纳米材料和其他低维非平衡材料为基础，通过特定的加工技术或手段对固体表面进行强化、改性、超精细加工或赋予表面新功能的系统工程^[22]。通过表面机械加工、涂覆或沉积，如高能喷丸^[23]、电镀^[24]、激光熔覆^[25]、高速热喷涂^[26]等技术手段都可以在材料表面获得纳米结构。纳米结构改性层及涂镀层较相同成分微米级涂层的力学性能及耐磨和润滑性能等都有很大程度的提高。

随着纳米表面工程和力学学科的发展，人们逐渐认识到纳米力学研究的重要性。量子力学探讨尺度在纳米以下的微观世界物质的力学行为，而连续介质力学探讨的是可以做连续性近似的宏观世界物质的力学行为。在传统宏观和传统微观之间，即纳米尺度上，存在着材料和构件的力学行为与宏观尺度有显著不同的现

象^[27]。纳米力学主要研究纳米尺度下材料、器件与结构的力学行为，是传统力学在纳米尺度领域的延伸，且涵盖广阔的研究领域，如纳米多晶材料、纳米薄膜/涂层、纳米机械和纳米加工技术等，相应地涌现出纳米塑性力学、纳米断裂力学、纳米薄膜/涂层力学等纳米力学专题。近年来，该学科在纳米晶体力学、碳纳米管力学和纳米压痕力学等方面有较新的进展。按照上述纳米力学的定义，可将宏观、细观、纳米、微观力学的研究范围进行划分，如表 2-1 所示。

表 2-1 各分支力学的研究范围

分支名称	宏观力学	细观力学	纳米力学	微观力学
尺度范围	100 μm 以上	100nm ~ 100 μm	0.1 ~ 100nm	0.1nm 以下

由于纳米表面工程是一个系统工程，涉及多学科多尺度问题，因而纳米表面工程中的基本力学问题涵盖面广且具有一定的复杂性，而这些问题的研究既具有一定的理论深度又具有实用性，但其各种力学问题的研究还具有一定的局限性，有待于进一步深入认识和研究。下面初步勾勒出纳米表面工程的基本力学问题之雏形，它是纳米力学在工程中的新分支：

- 1) 纳米涂层/薄膜成型工艺过程中的工艺力学与热力学及生长动力学分析。
- 2) 纳米涂层/薄膜开裂与失效、膜基结构的力学问题。
- 3) 纳米涂层/薄膜改性、组装及摩擦力学问题。
- 4) 纳米涂层/薄膜微观结构实验表征与力学性能测试问题。
- 5) 纳米涂层/薄膜的优化设计及微细加工工艺力学问题。

综上，无论从纳米表面工程中纳米材料研究的角度还是从整个纳米表面工程研究的角度来考虑，纳米表面工程中的上述力学问题是纳米表面工程研究中涉及的基本科学问题。

2.4 表面纳米化基本原理及应用

2.4.1 材料表面纳米化分类

在块体材料表面获得具有纳米结构的表面层有三种基本方式：表面涂层或沉积、表面自身纳米晶化（SSNC）以及混合表面纳米化，如图 2-7 所示。其中，表面纳米化（SNC）是最近几年才发展起来的一种纳米材料制备的新概念^[28]，以下分别加以介绍。

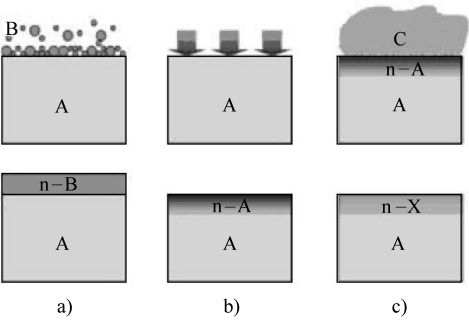


图 2-7 表面纳米化的三种基本方式
a) 表面涂层或沉积 b) 表面自身纳米晶化
c) 混合表面纳米化

1. 表面涂层或沉积

首先制备出具有纳米尺度的颗粒, 再将这些颗粒固结在材料的表面, 在材料上形成一个与基体化学成分相同(或不同)的纳米结构表层。这种材料的主要特征是: 纳米结构表层内的晶粒大小比较均匀, 表层与基体之间存在着明显的界面, 材料的外形尺寸与处理前相比有所增加, 如图 2-7a 所示。

许多常规表面涂层和沉积技术都具有开发、应用的潜力, 如 PVD、CVD、溅射、电镀和电解沉积等。通过工艺参数的调节可以控制纳米结构表层的厚度和纳米晶粒的尺寸。整个工艺过程的关键是, 实现表层与基体之间以及表层纳米颗粒之间的牢固地结合, 并保证表层不发生晶粒长大。目前这些技术经不断地发展、完善, 已经比较成熟。

2. 表面自身纳米化

对于多晶材料, 采用非平衡处理方法增加材料表面的自由能, 使粗晶组织逐渐细化至纳米量级。这种材料的主要特征是: 晶粒尺寸沿厚度方向逐渐增大, 纳米结构表层与基体之间不存在界面, 与处理前相比, 材料的外形尺寸基本不变, 如图 2-7b 所示。

由非平衡过程实现表面纳米化主要有两种方法: 表面机械加工处理法和非平衡热力学法, 不同方法所采用的工艺技术和由其所导致的纳米化的微观机理均存在着较大的差异。

所谓的表面机械加工处理法, 是指在外加载荷的重复作用下, 材料表面的粗晶组织通过不同方向产生的强烈塑性变形而逐渐细化至纳米量级的方法。这种由表面机械加工处理导致的表面自身纳米化的过程为: 材料表面通过局部强烈塑性变形而产生大量的缺陷, 如位错、孪晶、层错和剪切带; 当位错密度增至一定程度时, 发生湮没、重组, 形成具有亚微米或纳米尺度的亚晶, 另外随着温度的升高, 表面具有高形变储能的组织也会发生再结晶, 形成纳米晶; 此过程不断发展, 最终形成晶体学取向呈随机分布的纳米晶组织。

非平衡热力学法是将材料快速加热, 使材料的表面达到熔化或相变温度, 再进行急剧冷却, 通过动力学控制来提高形核率、抑制晶粒长大速率, 最终在材料表面获得纳米晶组织的方法。用于实现快速加热-冷却的方法主要有激光加热和电子辐射等。

3. 混合方式

将表面纳米化技术与化学处理相结合, 在纳米结构表层形成时、或形成后, 对材料进行化学处理, 在材料的表层形成与基体成分不同的固溶体或化合物, 如图 2-7c 所示。由于纳米晶的组织形成, 晶界的体积分数明显增大, 为原子扩散提供了理想的通道, 因此化学处理更容易进行。

在 3 种表面纳米化的基本方式中, 由表面机械加工处理导致的表面自身纳米化更具有开发应用的潜力, 这一方面是由于表面机械加工处理法在工业上应用不存在明显的技术障碍, 另一方面是由于材料的组织沿厚度方向呈梯度变化, 在使用过程中不会发生剥层和分离。因此, 目前的表面纳米化研究多数集中在由表面

机械加工处理导致的表面自身纳米化。

2.4.2 低维纳米材料的制备及其在表面工程中的应用

低维纳米材料包括纳米颗粒材料、纳米纤维材料以及纳米薄膜材料，薄膜材料可分为表面工程意义上的薄膜、纳米超薄膜和原子尺度上的薄膜。纳米表面工程中用得较多的是零维纳米粒子、一维纳米纤维材料以及二维纳米超薄膜材料。传统材料表面的低维化材料生长、组装，以及利用低维化材料对传统材料进行表面超精加工是纳米表面工程的主体技术。

1. 零维纳米颗粒 (0-D) 的制备及应用

纳米颗粒通常是指直径为 $1 \sim 100\text{nm}$ 的超细微粉材料，它的粒径大于原子簇 (cluster)，而小于普通的微粉。不仅肉眼看不到纳米颗粒，而且一般的光学显微镜同样也无法观察到纳米微粉。纳米颗粒属于介观体系，即小于宏观体系而大于微观体系。为了纳米颗粒的尺寸分布能与微细颗粒、原子团簇区别，图 2-8 给出了各类颗粒的粒径分布范围。

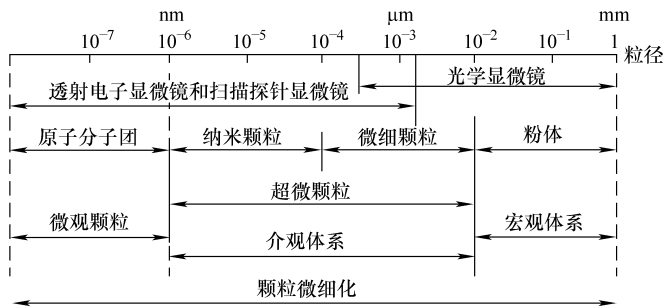


图 2-8 各类颗粒的粒径分布范围

纳米颗粒的粒径在 $1 \sim 100\text{nm}$ 范围内，颗粒中的原子数应在 $10^3 \sim 10^5$ 范围内。纳米颗粒的大小概念，可从如下的对比中获得。一般的尘埃颗粒尺寸为数微米，血液中的红细胞直径为 $6000 \sim 9000\text{nm}$ ，可见光的波长为 $400 \sim 760\text{nm}$ ，一般细菌的尺寸在数百纳米到数微米，病毒尺寸在数十纳米。纳米颗粒尺寸极小，其形状多为球形或类球形，其分布状态有分散和连成链条状之分，可通过高倍透射电子显微镜和扫描探针显微镜进行观察。图 2-9 显示了经不同时间高能球磨的各种尺度纳米 TiC 微粒的 TEM 形貌^[29]。

纳米颗粒之所以被大家公认属于独立的体系，且在表面工程中具有巨大的应用前景，主要原因不仅是尺寸范围的不同，更重要的是它在物理、化学、力学性能方面有明显的特点。例如，纳米颗粒具有量子效应，而普通的微细体颗粒就不具备量子效应。原子团簇同时具有量子效应和幻数效应，而纳米颗粒只有量子效应而不具备幻数效应。纳米颗粒的体积效应和表面效应，使它的多项物理、化学和力学性能显示出明显的特殊性，使纳米颗粒成为“物质的特殊状态”。

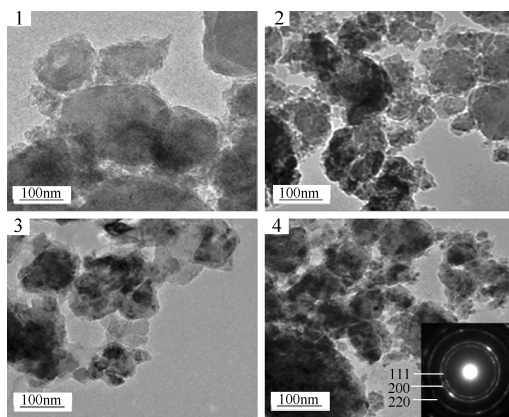


图 2-9 经不同时间高能球磨的各种尺度纳米 TiC 微粒的 TEM 形貌^[29]

1—20min 2—40min 3—1h 4—6h

0-D 纳米颗粒的制备方法有固相法、气相法和液相法。固相法可分为物理粉碎法、机械球磨法、固相化学反应法和爆炸法等。机械球磨法是将金属粉末或非晶态金属箔膜置于高能球磨机或行星式球磨机中，在惰性气体保护下通过研磨来制备 0-D 纳米颗粒。此法制备的 0-D 纳米颗粒一般粒径较大，但易批量生产。固相反应法是将 2 种或 2 种以上的固体在研磨过程中发生相间化学反应制备 0-D 纳米颗粒。气相法可用于 0-D 纳米颗粒的制备，但更多的是用于 2-D 纳米薄膜的制备。液相法是制备 0-D 纳米颗粒普遍采用的方法，其关键是防止粒子的硬团聚和实现粒度控制。团聚常发生在干燥过程，防止团聚的措施有溶剂置换、共沸蒸馏、冷冻干燥、喷射干燥、超临界干燥等。为达到控制 0-D 纳米颗粒粒度的目的，最重要的是控制粒子成核率和生长率，为获得小粒度的 0-D 纳米颗粒，应增加成核、控制生长。后期干燥温度对粒度影响也较大。一般而言，适当降低干燥温度，有利于获得小尺寸的 0-D 纳米颗粒。另外，在产生原级粒子的溶液中加入适当的表面活性剂或聚合物，有利于获得团聚少、粒度适当、分布较窄的 0-D 纳米颗粒。固相法制备中加入表面活性剂或介质对获得小粒径 0-D 纳米颗粒也有益处。

通过物理气相沉积、电化学沉积、热（等离子）喷涂、电火花合金化、热反应电火花表面增强和其他技术制备的纳米颗粒（ ZrO_2 、 Al_2O_3 、NbC、WC、WC-Co、TiC、Co 等）增强涂层，已成功地应用在了各种要求低粗糙度、高结合力、低摩擦因数和高耐磨耐热性工件的表面，如研磨机的冶金轮、Ni-Ti 合金的航空发动机零件及钢基金刚石切割轮等^[30, 31]。耐磨损纳米晶薄膜、金属纳米颗粒增强的复合涂层和耐热成分的沉积使工件具有高连续性、低粗糙度、优良的摩擦性能，且这些涂层对钢、钛、镍、铝合金和陶瓷基体具有很高的结合性能，从而能提高其使用寿命，这主要是由于涂层中添加的纳米颗粒能细化涂层中耐磨损组分的晶粒尺寸、在晶粒边界能起到干润滑剂的作用以及能使沉积的涂层

具有较高的显微硬度和较低的表面粗糙度的缘故。

2. 一维碳纳米管的制备及应用

碳纳米管 (Carbon Nanotubes, CNTs) 是一种具有独特结构的一维纳米材料, 是由石墨碳原子层卷曲而成, 碳纳米管可以定义为将石墨六角网平面 (石墨烯片) 卷成无缝筒状时形成无缺陷的“单层”管状物质或将其包裹在内, 层层套叠而成的“多层”管状物质。

碳纳米管分为单壁和多壁碳纳米管 (图 2-10^[32])。多壁碳纳米管一般由几个到几十个单壁碳纳米管同轴构成。碳纳米管的直径为零点几纳米至几十纳米, 每个单壁管侧面由碳原子六边形组成, 长度一般为几十纳米到微米级, 两端由碳原子的五边形封顶。

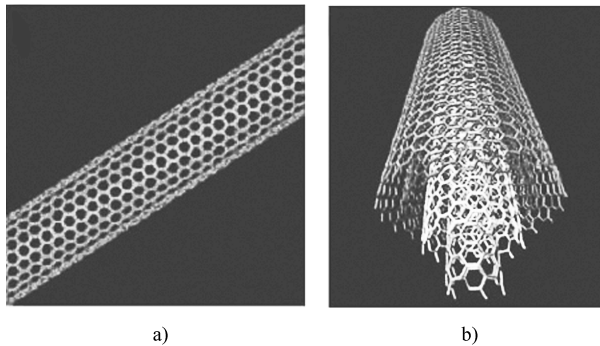


图 2-10 碳纳米管的结构模型

a) 单壁碳纳米管 (SWCNTs) b) 多壁碳纳米管 (MWCNTs)

碳纳米管具有优越的力学、电学、结构性能, 在众多领域内具有广阔的应用前景。如碳纳米管具有极高的强度、弹性模量及韧性等优异的力学性能, 是一种绝好的纤维材料, 它的性能优于当前的任何纤维, 被认为是未来的“超级纤维”。它既具有碳纤维的固有性质, 又具有金属材料的导电导热性、陶瓷材料的耐热耐蚀性、纺织纤维的柔软可编性, 以及高分子材料的轻度易加工性, 是一种一材多能和一材多用的功能材料和结构材料, 可望应用于材料领域的多个方面。

碳纳米管的制备是对其开展研究和应用的前提。能够获得足够量的、具有较高纯度和结构缺陷少的碳纳米管, 是其性能研究及应用研究的基础, 而大批量、廉价的合成工艺也是碳纳米管能实现工业应用的保证。纵观所有已知的制备方法, 可以发现一个共同的特点: 通过各种外加能量, 将碳离解成原子或离子形式, 然后再凝聚就可以得到这种碳的一维结构。本小节将重点介绍碳纳米管的制备技术, 并对碳纳米管的性能做简要的介绍。

制备碳纳米管的传统方法主要有: 电弧放电法、激光烧蚀法和化学气相沉积法。

电弧放电法的原理^[33, 34]是石墨电极在电弧产生的高温下蒸发, 在阴极沉积出碳纳米管。传统的电弧法是在真空的反应容器中充以一定量的惰性气体, 在

放电过程中，阳极石墨棒不断消耗，同时在阴极石墨电极上沉积出含有碳纳米管的结疤，如图 2-11^[34]所示。电弧放电法是最早的单壁碳纳米管制备方法，具有设备简单、原料易得、成本低的优势，但是该法操作条件不易掌控，产物中单壁碳纳米管的含量取决于炉中的位置，不同位置的含量差别较大，且合成的单壁碳纳米管纯度不高，含有较多的无定形碳和金属颗粒，易缠结。

采用激光烧蚀法^[34, 35]制备碳纳米管的装置如图 2-12^[34]所示。此法的基本原理是用高能量密度的激光照射置于真空系统中的碳靶，靶体由混有少量过渡金属催化剂（Fe、Ni、Co 等）的碳粉压制而成，照射过程中通入载体气体，即将一根金属催化剂/石墨混合的石墨靶放置于一长形石英管中间，该管则置于加热炉内。当炉温

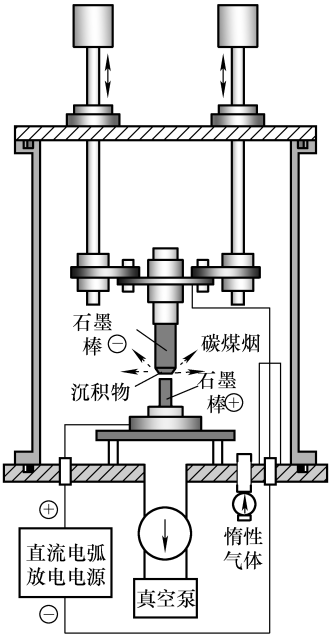


图 2-11 电弧放电法制备碳纳米管装置

升至 1473K 时，将惰性载体气体充入管内，并将一束激光聚焦于石墨靶上。石墨靶在激光的照射下将生成气态碳，这些气态碳和催化剂粒子被气流从高温区带向低温区，在催化剂的作用下生长成碳纳米管。载气通常为氩气或氮气，气压一般为几万帕。激光烧蚀法合成的单壁碳纳米管（SWNTs）纯度高，碳纳米管直径分布窄，但所用设备比较昂贵，合成单壁碳纳米管的量极其有限且容易缠结，因而难以推广。

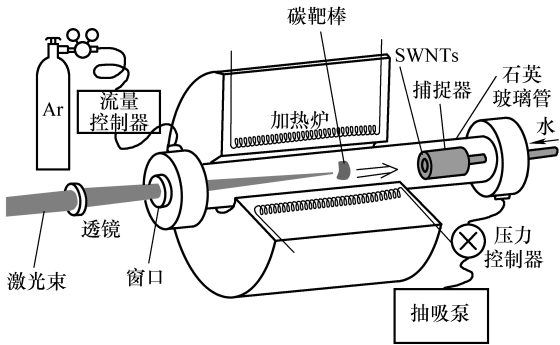


图 2-12 激光烧蚀法制备碳纳米管装置

化学气相沉积（Chemical Vapor Deposition，简称 CVD），基本原理为含碳气体流经催化剂表面时分解，沉积生成碳纳米管。该法一般采用过渡金属做催化

剂,在 $600 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 的温度下,通过催化碳化合物分解出碳原子,得到的碳原子在催化剂的作用下形成碳纳米管,如图2-13^[34]所示。与电弧放电法和激光烧蚀法相比,催化化学气相沉积法具有设备简单、制备条件可控、产量高、成本低等优点,并且最有希望大规模生产,因而自发现以来受到极大关注,成为碳纳米管的主要合成方法之一。常用的碳源气体有 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_6H_6 和 CO 等。

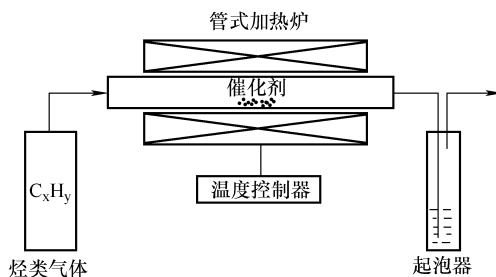


图 2-13 化学气相沉积法制备碳纳米管装置

CVD 法是合成碳纳米管的主要方法,催化剂的种类、催化剂的粒径、碳源气体的种类和反应的温度及时间等条件^[36]是影响碳纳米管产量和性能的主要因素,寻找合适种类和粒径的催化剂,合适的碳源气体以及合适的反应温度是大量制备优质碳纳米管的前提。从目前研究的状况来看,CVD 法合成碳纳米管虽然研究较多,但在上述方面尚存有许多需要探索的空间。

除了上述的传统方法之外,科学工作者还研究探索了新的制备技术,如水热法、火焰法、固相复分解反应制备法、超临界流体技术、水中电弧法、气相反应法等,而且这些方法受到了越来越多的关注。为了扩大碳纳米管的应用领域,在各种制备方法中,还需要在碳纳米管的生长机理、影响碳纳米管的产量与质量及产率的因素以及如何能得到高纯度、高比表面积和长度、螺旋角等可控的碳纳米管等方面着重进行研究。

随着碳纳米管制备和提纯技术的成熟,大量合成碳纳米管已经成为可能,碳纳米管的应用领域将不断扩展。碳纳米管在诸多的纳米表面工程技术(如纳米电沉积、激光熔覆、高速热喷涂等)中具有很重要的地位,在表面涂镀层的强化与功能改性等表面工程领域发挥越来越重要的作用。

碳纳米管在表面工程中的应用主要有以下三个方面:减摩、耐磨作用,耐蚀作用和组装在晶态金属表面得到某些特殊的性能。由于碳纳米管的结构特性类似石墨,以及具有密度小、强度与硬度高的特点,因此碳纳米管将会是性能优良的润滑剂^[37],并成为具有良好摩擦学和耐蚀性的强化材料,在材料表面形成减摩、耐磨复合涂镀层^[38-43]。利用碳纳米管作为增强相制备金属基复合涂镀层的研究结果表明:复合涂镀层优良的耐磨和减摩性能归因于碳纳米管的超强超韧特性和自润滑性能,碳纳米管以网格和缠绕形态均匀分布于复合涂镀层基体中,使复合镀层在摩擦磨损过程中不易脱落拔出,碳纳米管会使复合镀层的摩擦因数明显降低;而将碳纳米管沉积于镀层中可有效地提高材料的耐蚀性和抗氧化性的原因^[43],则主要是由于碳纳米管能够起到减少镀层孔隙尺寸、隔离腐蚀介质的作用,并且通过促进金属的钝化和阻止点蚀坑的长大,保护基体金属,提高材料

的耐蚀性。此外,将单壁碳纳米管分离、氧化和切割,制成短单壁碳纳米管的胶体,利用自组装技术可以将这种胶体成功地组装在晶态金属表面上使其具有特殊性能,从而可用做室温单电子器件、极高分辨率的显示屏、扫描探针设备的针尖以及基于碳纳米管组建新型纳米电子器件、纳米集成电路及生物传感器等^[44]。

3. 纳米薄膜制备技术及其应用

纳米薄膜是指尺寸在纳米量级的颗粒/晶粒构成的薄膜或者层厚在纳米量级的单层或多层薄膜,通常也称作纳米颗粒薄膜和纳米多层薄膜。关于纳米薄膜的分类,目前有多种分法。据用途划分,纳米薄膜可分为纳米功能薄膜和纳米结构薄膜。纳米功能薄膜是利用纳米粒子所具有的力、电、光、磁等方面的特性,通过复合制作出同基体功能截然不同的薄膜。纳米结构薄膜则是通过纳米粒子复合,对材料进行改性,是以提高材料力学特性为主要目的的薄膜。按纳米薄膜的沉积层数,可分为纳米单层薄膜和纳米多层薄膜,它们分别是指单层膜中膜的厚度或多层膜中各层膜的厚度为纳米尺寸量级的薄膜。其中,纳米多层薄膜包括“超晶格”薄膜,是指由几种材料交替沉积而形成的结构交替变化的薄膜,且膜中各层厚度均为纳米级,并具备纳米膜的特性,它也属于纳米复合薄膜材料。多层膜的主要参数为调制波长 Λ ,指的是多层膜中相邻两层膜的厚度之和。当调制波长 Λ 比各层薄膜单晶的晶格常数大几倍或更大时,这种多层膜结构即称为“超晶格”薄膜,它具有高硬度及高模量等力学特性。

目前对纳米薄膜的研究多数集中在纳米复合薄膜,这是一类具有广阔应用前景的纳米材料。纳米复合薄膜的特性可以用其组成的纳米微粒的成分、性能、工艺条件等参数的变化来调节,因此可以在较多自由度的条件下,来控制、调节纳米复合薄膜的结构力学特性和光、电、磁等方面的功能特性。纳米复合薄膜中的纳米微粒材料可以是金属、半导体、绝缘体、有机高分子等,故纳米复合薄膜根据使用性能要求可以有多种不同的组合方式,如金属/半导体、半导体/绝缘体、金属/绝缘体、金属/高分子材料、半导体/高分子材料等,而每一种组合都可衍生出众多类型的不同性能的复合薄膜。

由于纳米尺度薄膜具有与宏观尺度下不同的力学、光学、电磁学与气敏等纳米结构特性,因而在表面改性、表面强化、表面功能化改造及微/纳电子器件表面超精度加工等领域表现出了极大的潜能。为了获得各种具有某种特性或功能的纳米薄膜,人们已发掘了包括溶胶-凝胶法、L-B (Langmuir - Buldgett) 膜法、电化学沉积法、化学气相沉积法、电镀法、低能团簇束沉积法、真空蒸发法、溅射沉积法、分子与原子束外延法、分子自组装法等在内的诸多物理和化学方法。值得一提的是,纳米薄膜作为微/纳电子机械系统 (MEMS/NEMS) 中应用最多的材料形态,可以说是微/纳电子器件以及微/纳机械器件的基础材料。用于制造 MEMS/NEMS 的材料大多是硅片和在硅片上生成的薄膜。首先通过化学气相沉积、溅射、电镀等方法形成薄膜材料^[45-47],再经过光刻、蚀刻和体硅腐蚀等工艺处理成有微/纳米结构的各种花样形状,构成微/纳机械构件和电子元件^[48, 49],从而可实现其各种应用。

2.4.3 几种典型的纳米表面技术

1. 高速纳米热喷涂

热喷涂是一种应用十分广泛的表面工程技术，可以通过使用许多不同涂层材料为零部件表面提供所需要的电、磁和力学性能以及耐磨、耐蚀等性能。热喷涂过程示意图如图 2-14 所示。热喷涂时，粉末、丝或棒状的喷涂材料从喷涂装置内部或外部获得热能，被加热至表面局部熔化或全部熔化，在气流的雾化及加速作用下，熔融的颗粒撞击基体而沉积成涂层。在涂层形成过程中，基体通常承受适当的热应力作用，但表面并不熔化。按照加热喷涂材料的热源种类来分，热喷涂有 4 大类方法，基于热源的热喷涂技术分类如图 2-15 所示。最常用的热喷涂工艺是火焰喷涂、超音速火焰喷涂、电弧喷涂、高速电弧喷涂、等离子喷涂、超音速/真空等离子喷涂，而冷喷涂则是处于前沿的最新工艺。

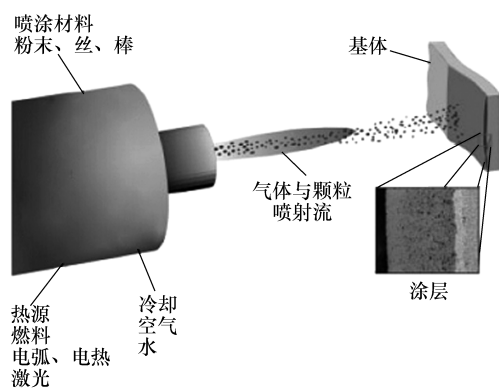


图 2-14 热喷涂过程示意图

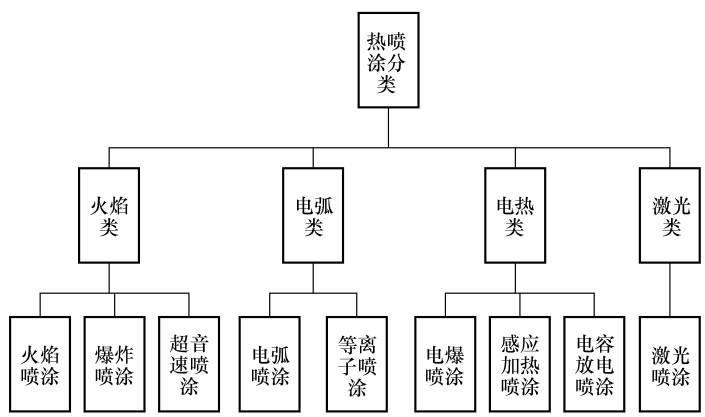


图 2-15 基于热源的热喷涂技术分类

喷涂条件和喷涂材料主要影响喷涂涂层的性能，喷涂涂层的微观结构决定了

涂层/基体体系的特性,而喷涂涂层的形成过程决定了涂层的微观结构。当熔融颗粒撞击基体表面时,在产生变形、堆叠的同时,受到激冷而凝固(图2-16)。喷涂层是由无数变形粒子互相交错呈波浪式堆叠在一起的层状组织结构。涂层中颗粒与颗粒之间不可避免地存在一部分孔隙或空洞,其孔隙率一般在4%~20%之间。涂层中还伴有微裂纹、氧化物夹杂、部分未熔颗粒和在撞击表面前已凝固或已与大气中的气体起反应的颗粒。因此,热喷涂涂层是一种非均相的各向异性的层状结构,涂层与基体表面的结合以机械结合为主。对涂层进行重熔处理,可消除涂层中氧化物夹杂和孔隙,使层状结构变成均质结构,同时也使涂层与基体表面的结合状态发生变化。也可采用等离子弧等高温热源、超音速喷涂以及低压或保护气氛等先进的喷涂技术,能够减少以上缺陷,改善涂层结构和性能。

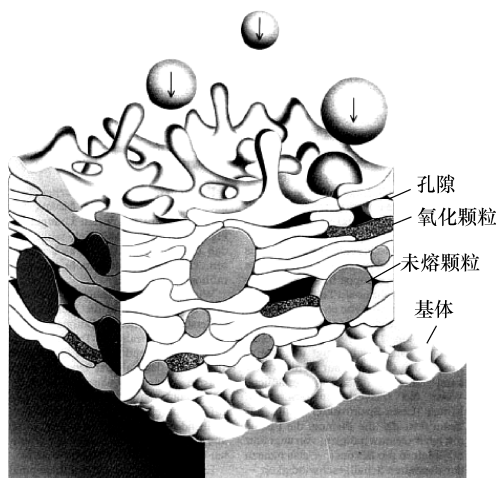


图2-16 热喷涂涂层的微观结构

高速纳米热喷涂技术是以现有热喷涂技术为基础,通过添加复合纳米材料以及高速喷涂纳米颗粒或含纳米颗粒的丝材而得到具有纳米结构涂层的新技术。该技术可在较低成本情况下,使涂层功能得到显著提高。研究表明,采用高速热喷涂技术制备的纳米结构涂层性能优异,如涂层致密度、结合强度、耐磨性等都比传统涂层提高数倍,在一些贵重、关键零件的应用方面具有良好前景。在各种新型热喷涂技术如超音速火焰喷涂、高速电弧喷涂、气体爆燃式喷涂、真空等离子喷涂等不断涌现的同时,高速纳米热喷涂技术已成为热喷涂技术新的发展方向。近几年来,又发展起来一种无热源的冷喷涂技术,具有很大的潜在优势。在冷喷涂时,粉末以很高的速度撞击基体,通过喷涂粒子的大量塑性变形获得纳米结构的涂层。几种热喷涂技术中,高速火焰喷涂和等离子喷涂是两种最有实验室研究价值和工业应用前景的技术,这两种技术具有很高的凝固速率,因而能够获得具有优良性能的纳米结构涂层,而超音速火焰喷涂因具有相对较低的工作温度,纳米结构喂料承受相对较短的受热时间,以及形成的纳米结构涂层致密、结

合强度高、硬度大、孔隙率低、剪切厚度小、涂层较光滑等而倍受推崇。几种常用纳米喷涂技术的比较如表 2-2 所示。

表 2-2 几种常用纳米喷涂技术的比较

工艺	热源	喂料	喂料速度 /m · s ⁻¹	获得的最 高温度/℃	获得纳米结构的方法
等离子喷涂	等离子弧	粉末	350 ~ 1000	1500 ~ 20000	快速凝固
超音速火焰 喷涂	燃料气体的 燃烧	粉末	700 ~ 1400	3000 ~ 6000	快速凝固与高速撞击
高 速 电 弧 喷涂	电弧	导电丝材	—	5000 ~ 20000	快速凝固
冷喷涂	无热源	粉末	500 ~ 1200	无热源	使用纳米尺度或纳米结构 粉末

国内外用上述类似方法对热喷涂 WC/Co 纳米结构耐磨涂层的研究最多^[50-53]。此外，还有不少针对耐蚀、隔热及其他特殊用途的诸如 Al₂O₃、SiO₂、Cr₂O₃、TiO₂、ZrO₂等陶瓷复合涂层的研究，而生物涂层如钛与钛合金涂层、羟基磷灰石及添加碳纳米管涂层是高速热喷涂的一个新的应用领域。这里以典型的高速/超音速火焰喷涂为例，简要介绍纳米热喷涂的原理与研究应用情况。

图 2-17 为超音速火焰喷涂基本原理示意图。同等离子喷涂技术一样，在进行超音速喷涂过程中，从喷嘴喷射出的粉末颗粒也经历了加热和其后的部分或完全熔化后沉积在基体上的一个过程，但燃烧火焰作为热源以及很高的颗粒喷射速度是这种喷涂方法的特点。具有高压缩比和规定氧含量的燃料气体的燃烧火焰，经由特殊设计的喷枪发生自由膨胀，因而使得粉末颗粒受热后连同喷射出的氧气-燃料混合气体经历了很高的气体加速过程而沉积在基体上。因此，涂层中颗粒之间的结合可归因于以下 2 个方面：①颗粒的局部/全部熔化及再凝固。②颗粒撞击基体时由于发生严重的塑性变形而导致颗粒之间的机械嵌和作用。根据涂层性能需求，超音速火焰喷涂装置可以使用含有丙烯、丙烷及氢气等氧气-燃料混合气体。燃料气体在超音速火焰喷涂喷枪前部的混合室中混合，完全混合的气体从喷嘴喷出且从喷枪外部引燃气体，被引燃的气体形成了圆形的火焰从而能够保证粉末材料流经喷枪。燃烧室的温度依燃料不同可以在 3000 ~ 6000℃ 之间变化。这种圆形的火焰由于能够使粉末颗粒均匀的受热、熔化及加速，从而形成了稳定的喷射粉末流。为了优化粉末颗粒在火焰中的驻留时间，对于每一种喷涂材料，应该预先选定氧气、燃料和载气的流量、压力、速度等数值。如表 2-2 所示，同常用的等离子喷涂相比，超音速火焰喷涂具有相对较低的温度（3000 ~ 6000℃）和较高的喷涂速度（700 ~ 1400m/s），因此使用超音速火焰喷涂喷射的粉末颗粒熔化程度及凝固率较小，而高速冲击则将导致再凝固颗粒的破碎和大量

形核场所的增加,二者共同作用使得超音速火焰喷涂沉积层中的晶粒细化程度更高。

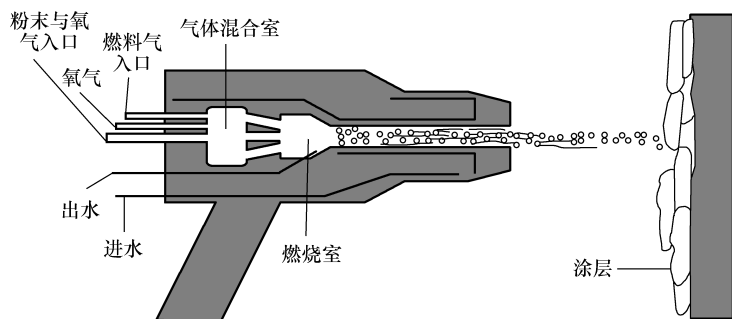


图 2-17 超音速火焰喷涂基本原理示意图

需要指出的是,在使用超音速火焰喷涂与等离子喷涂等纳米热喷涂技术进行纳米热喷涂过程中,有两个非常重要的问题需要解决。一是纳米颗粒($0D-n$)质量轻、惯性小、比表面积大,具有很高的表面能,容易吸收空气中的水蒸气形成不规则的团聚,降低了其流动性。因此纳米粉末事实上很难精确地喂入喷枪中,在沉积的过程中,由于纳米颗粒质量极小很容易向四周飞散,导致在基材表面沉积率低,无法形成致密的涂层。因此,在喷涂前需要对纳米颗粒进行造粒处理,使其团聚成具有纳米结构的微米级粉末,即纳米结构喂料(Nanostructured Feedstock, NF),然后用于热喷涂。二是如何抑制纳米晶在喷涂过程中长大,在涂层中保持纳米晶结构。有研究表明,喷涂粒子飞行速度的提高、喷涂热源温度的降低以及快速的加热和短时间的停留是抑制颗粒长大和原始扩散的主要条件^[54, 55]。

纳米喂料的常用制备方法包括由 $0D-n$ 重组为NF的构筑式,以及从体相固体出发,将其粉碎、细化加工为NF的粉碎式。有望通过构筑式制备NF的方法有:惰性气体凝聚原位加压成形法、分散喷雾合成法、原位生成喷雾合成法、机械研磨合成法以及机械研磨结合加压成形法等;有望通过粉碎式制备NF的方法有:非晶态固体的熔体激冷法、固态反应法、高压高温固相淬火法、大塑性变形及其与其他方法复合的细化晶粒法(如塑性变形加循环相变法)等。纳米热喷涂过程示意图如图2-18所示。

热喷涂纳米涂层具有良好的性能,与涂层组成有关。热喷涂纳米涂层组成可分为三类:单一纳米材料涂层体系;两种(或多种)纳米材料构成的复合涂层体系;添加纳米颗粒材料的复合体系。由于在传统涂层技术基础上,通过添加少量纳米材料,可在较低成本情况下,使涂层功能得到飞跃性提高,因此,添加纳米材料的复合体系具有重要的作用和意义。例如,有关对纳米WC/12Co和WC/15Co涂层热喷涂过程的研究显示出良好的发展前景,Baik等人采用HVOF工艺

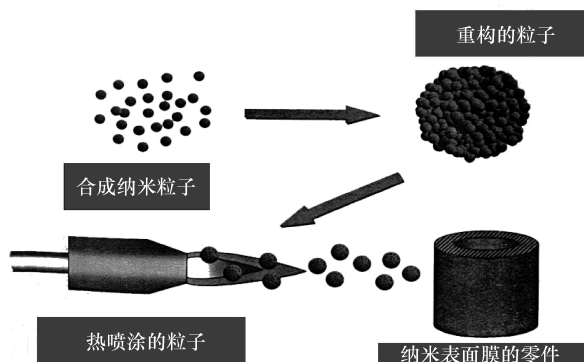


图 2-18 纳米热喷涂过程示意图

制备了 WC-Co 纳米涂层，在涂层组织中可以观察到纳米级微粒散布于非晶态富 Co 相中，结合良好，涂层中非 WC 相明显减少，涂层耐磨性明显改善^[56]。Gao-na 及其同事^[57]使用机械混碾的成分为纳米结构的 80wt. % TiO_2 + 20wt. % HA（羟基磷灰石）及纳米结构的 90wt. % TiO_2 + 10wt. % HA（羟基磷灰石）混合粉做喂料，通过 HVOF 工艺成功地在 Ti-6Al-4V 基体上沉积了二氧化钛/羟基磷灰石纳米复合涂层，该涂层具有很好的力学性能及生物相容性。Hu 等采用 HVOF 工艺制备了纳米结构的 NiAl 金属间化合物复合涂层^[58]，涂层性能试验结果表明，该金属间化合物复合涂层硬度及耐磨性明显提高。陈煌等应用大气等离子弧喷涂技术，制备了纳米结构氧化钇稳定的氧化锆（YSZ）涂层^[59]，其试验分析表明，涂层中氧化锆晶粒的尺寸呈现“双峰”分布。一部分晶粒较小（60~80nm），另一部分晶粒较大（70~120nm），后者是涂层中的主要结构。涂层的结合强度（45MPa）高于传统材料涂层。Balani 等^[60]采用等离子喷涂技术，成功地在钢表面制备了一层多壁碳纳米管增强的 Al_2O_3 基复合涂层材料。在断口表面通过 SEM 清晰地观察到了碳纳米管的存在，且该纳米复合材料的显微硬度和断裂韧性远高于 Al_2O_3 陶瓷材料。力学性能提高的原因在于碳纳米管的弥散强化和复合材料中碳纳米管和 Al_2O_3 的化学键合。已有的研究表明，用热喷涂技术制备的纳米结构涂层性能优异，具有良好的应用前景，但仍有许多问题亟待解决。

作为纳米表面工程技术中的一种新工艺，纳米热喷涂在工业领域中有着非常诱人的应用前景，有望增加并拓宽热喷涂涂层的应用范围。纳米热喷涂技术的研究时间还不长，有许多课题还需要进一步研究和探讨。如纳米热喷涂粉体的结构和表征的研究及其在喷涂前的致密化处理，热喷涂工艺参数控制、合理喷涂方法的选择以及热喷涂结构涂层质量监控的研究，纳米材料在喷涂中的熔融、冷却过程及相应机制的研究，纳米热喷涂涂层动态制备过程中的物理、冶金、化学、力学行为特征及其计算机控制研究，纳米热喷涂陶瓷涂层的设计及应用等都有待于进一步提高。随着先进的热喷涂设备的研制、先进的热喷涂工艺的开发及人们对

纳米材料的进一步认识,更完善的纳米热喷涂技术必将会更广泛地应用到国民经济发展的各个领域。

2. 纳米复合电刷镀技术

纳米复合电刷镀技术由于具有电刷镀工艺的设备 and 工艺简单、沉积速度快、操作方便、镀层种类多、镀层与基体材料的结合力强、力学性能好、能保证满足多种性能的要求等特点,成为纳米表面工程的重要组成部分。

所谓复合镀层是指在金属镀液中加入不溶性固体微粒,使这些固体微粒与镀液中的金属离子共沉积,并均匀地弥散在金属镀层中。将纳米颗粒加入电刷镀液中,并采取一定的分散方法,使纳米颗粒在电刷镀液中能够长效稳定分散,然后采用电刷镀的方法使得纳米颗粒与基质金属共沉积在工件表面,获得纳米颗粒增强基的复合刷镀层,就是纳米颗粒复合电刷镀技术^[61]。此外,通过电刷镀技术还可以制备层状纳米复合镀层,即使两种或几种金属元素依次沉积而形成多层镀层,而每层厚度在纳米尺度,且具有各自的物理、化学和力学性能。由于复合镀层中含有纳米相,因而纳米复合镀层具有硬度和强度高、耐磨、耐蚀、耐高温、抗疲劳及自润滑等一系列优异力学性能,是单一金属和合金镀层所无法比拟的。

电刷镀的设备主要包括电源装置、镀笔、阳极、供液与集液装置以及纳米电刷镀液等各种辅助材料。进行纳米电刷镀时,一般电源的正极接镀笔,作为刷镀时的阳极;电源的负极接工件,作为刷镀时的阴极。刷镀时使浸满纳米电刷镀液的镀笔以一定的相对运动速度在工件表面上移动,并保持适当的压力。在镀笔与工件接触的部位,镀液中的金属离子在电场的作用下扩散到工件表面,并在表面获得电子被还原成金属原子,在金属离子被还原的同时,将纳米尺度的不溶性固体颗粒均匀地弥散在金属镀层中形成纳米复合镀层,随着刷镀时间的增长,镀层增厚,从而达到镀覆及修复的目的。纳米电刷镀示意图如图 2-19^[62]所示。

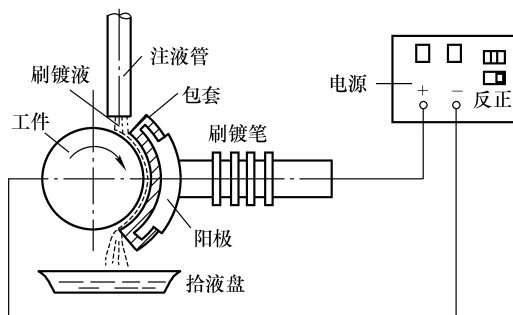


图 2-19 纳米电刷镀示意图

纳米电刷镀复合镀层是由纳米颗粒和基质金属共沉积制得,因此,纳米复合镀液特性和刷镀工艺参数等都会影响纳米复合镀层的质量及性能。首先,制备高度分散、长效稳定的复合电刷镀液是纳米颗粒复合电刷镀技术应用的基础,也是制备高性能纳米复合电刷镀层的前提。纳米颗粒在液相中的分散以及长效稳定是

复合电刷镀液制备的关键技术。一般采用超声、高能球磨及添加分散剂（如聚乙二醇 2000、聚丙烯酰胺、磷酸二氢钠、乙酸铵、聚羧酸铵和柠檬酸三铵等表面活性剂）等方法使纳米粉体在镀液中实现均匀分散，纳米复合镀溶液配制工艺过程如图 2-20 所示。现已研究的纳米颗粒复合电刷镀液主要有 $n - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $n - \text{SiO}_2$ 、 $n - \text{ZrO}_2$ 、 $n - \text{TiO}_2$ 、 $n - \text{SiC}$ 、 $n - \text{diamond}$ 等与快镍（Ni）的复合体系。其次，刷镀工艺参数如刷镀电压、刷镀温度及工件与镀笔的相对运动速度对镀层性能也有影响^[63, 64]。刷镀电压与工件被镀面积大小、镀笔与工件相对运动速度、复合镀液种类、镀液中纳米粒子含量和镀液温度等因素有关。为了使纳米粒子很好地在刷镀层中沉积，其正常刷镀电压一般比相应基质金属镀液刷镀电压稍高；刷镀温度影响复合电刷镀液特性、纳米粒子沉积、复合镀层组织生长、复合镀层内应力等复合镀层组织和性能的多个方面。工件的理想施镀温度一般为室温，最低应不低于 15℃，最高不宜高于 50℃。纳米复合电刷镀过程中，工件与镀笔的相对运动速度应保持在一定的范围内，一般为 6 ~ 10m/min。相对运动速度太快时，不利于纳米粒子的沉积，且易引起纳米复合镀层应力过大；速度太慢时，局部发热量大，容易引起复合镀层表面发黑，且易造成组织疏松、表面粗糙。



图 2-20 纳米复合镀溶液配制工艺过程

与一般金属刷镀层形貌相比较，纳米复合刷镀层组织更加致密、晶粒更细小，其镀层表面粗糙度小。所得到纳米电刷镀复合镀层的微观组织特征为：纳米粒子弥散分布在金属基相中，纳米粒子与基质金属结合良好，基相组织主要由微晶构成，复合镀层中含有大量纳米晶和非晶组织。图 2-21 为一般快镍（Ni）镀层与 $n - \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 纳米复合镀层的微观组织形貌比较^[62]。

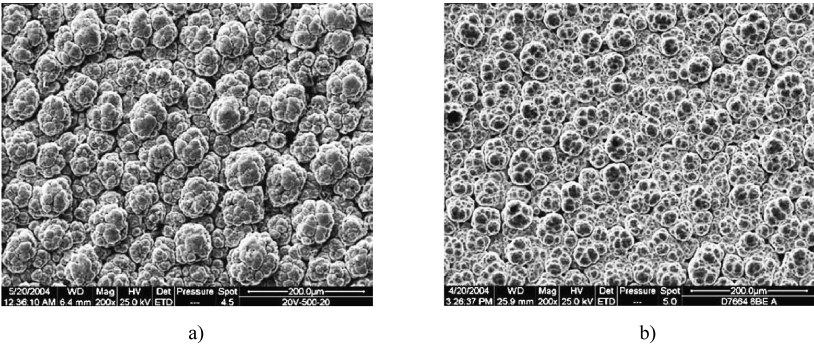


图 2-21 不同镀层表面形貌比较

a) 快镍（Ni）镀层 b) $n - \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 纳米复合镀层

有关纳米电刷镀复合电沉积的机理主要包括电化学机理、共沉积机理、吸附机理及镶嵌机理。电刷镀纳米复合镀层时,这几种机理都有一定的作用,但同时也都有一定的局限性。在已有的复合电沉积机理研究成果中,比较有影响的主要有 Guglielmi 模型、MTM 模型、运动轨迹模型、Valdes 模型、Hwang 共沉积模型、Yeh 模型等^[65]。研究认为,电极、金属离子、不溶性纳米颗粒间的相互作用是纳米复合电刷镀的主要特征。此外,在纳米复合电刷镀过程中,通过纳米粒子的复合共沉积,增加了基体金属电结晶的形核速率,从而在形成纳米粒子弥散增强基质金属的复合刷镀层的同时也细化了基体金属的晶粒,图 2-22 所示为纳米电刷镀复合电沉积的机理,表示了纳米颗粒与金属晶粒的共沉积过程。

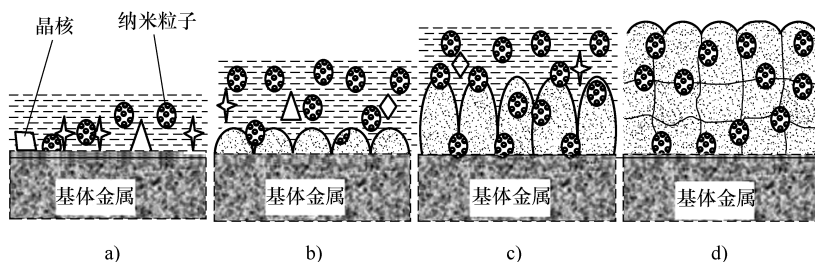


图 2-22 纳米电刷镀复合电沉积的机理

- a) 基体金属在基体表面沉积 b) 刷镀层生长与纳米粒子沉积
c) 基体金属包覆纳米粒子 d) 形成纳米粒子弥散分布的复合刷镀层

通过对已有电刷镀纳米结构镀层的研究结果进行分析^[66-70],可以认为电刷镀纳米复合镀层的强化机理主要有以下几种:一是细晶强化,即纳米第二相能增大形核率,显著细化复合镀层组织,使基质金属晶界增多,有效阻碍位错移动,从而强化镀层;二是纳米颗粒硬质点弥散强化,纳米颗粒弥散分布在复合刷镀层基质金属的晶界处,可以有效阻碍镀层变形过程中位错的移动和微裂纹扩展,还可以有效组织高温时镀层晶界移动,阻碍晶粒长大和再结晶过程进行;三是位错强化,纳米颗粒在镀层中的嵌入引起颗粒附近基质金属内部应力场变化,引起镀层位错密度的增加,从而提高镀层的强度。此外,电刷镀纳米结构镀层的强化机理还应该在以下几个方面进行重点研究:①对强化机理进行定量研究,从而确定主要的强化机制。②对复合镀层进行高温强化的热力学分析,深入探求电刷镀纳米复合镀层的晶粒在高温下能抑制长大,以及纳米第二相通过提高再结晶成核率引起的再结晶晶粒细化的原因。③研究纳米第二相的特性(尺寸、形状、粒度分布、体积分数以及与基体金属晶格的匹配性等)对复合镀层强度、硬度及其他力学性能的影响,有助于纳米复合材料性能的设计优化。

纳米复合电刷镀技术由于自身所具有的优点,虽然已经在耐磨、耐蚀、润滑减摩等一些领域中得到了广泛的研究与应用。但在现阶段,纳米复合电刷镀技术仍然处于起步阶段,并且存在许多问题如纳米复合镀层的共沉积机理和纳米粒子在镀液中的作用机理以及电刷镀纳米结构镀层的强化机理都不够完善、基质镀液

和纳米粒子的种类有待进一步的拓宽、纳米颗粒在镀液及镀层中的均匀分散等关键问题尚未得到圆满解决, 纳米复合镀层的力学行为研究有待继续深入等。不过经过以上对镀层性能的研究, 得到了一些初步的规律, 为纳米复合电刷镀技术的进一步研究打下了基础。可以相信, 纳米复合电刷镀技术在获得各种功能涂层(吸波、杀菌、生物)与复合涂层、进行表面装饰、与其他表面技术复合及在机械零件表面修复与强化等方面的应用前景非常广阔。

3. 激光熔覆纳米结构覆层

激光熔覆纳米结构覆层技术^[71-73]是利用大功率高能量激光束聚集能量极高的特点, 瞬间将被加工件表面微熔, 同时使零件表面预置或与激光束同步自动送置的纳米粉末完全熔化, 且在激光束扫描后快速凝固, 获得与基体冶金结合的致密结构覆层, 可实现在激光熔覆后的涂层中保持纳米粒子形貌、恢复几何尺寸及表面强化等功能。图 2-23 ~ 图 2-25 分别表示了激光熔覆过程中激光束与被处理材料之间的相互作用、涂层/基体冶金结合横截面微观结构示意图以及激光熔覆纳米 WC/Ni 复合粉末后维持在纳米量级的纳米颗粒增强复合涂层^[74]。同其他表面纳米强化技术相比, 激光熔覆纳米结构覆层技术不仅具有熔覆层界面结合强度高、基体热影响区小、熔覆层及其界面组织致密、晶粒细小、无缺陷、激光加工后无热变形以及可控性好等优点, 同时由于纳米结构涂层自身具有优良的力学性能和抗冲刷、耐磨损和耐腐蚀等使用性能, 可使强化及修复后的部件在安全和使用性能上更加有保障, 因而具有广阔的应用前景。

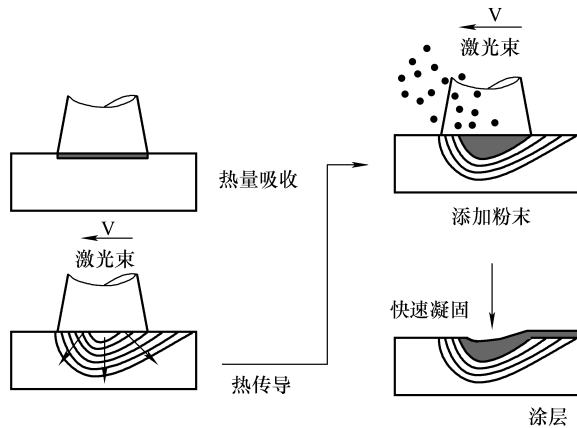


图 2-23 激光熔覆过程中激光束与被处理材料之间相互作用示意图

一般地, 激光熔覆纳米结构涂层有两种方式(见图 2-26): 预置含纳米粉覆层的二步法和在激光束辐照同时进给纳米粉的一步法。在二步法中, 第一步首先在激光束辐照前预置一层含纳米粉的覆层材料, 然后在第二阶段该层材料与基体一同在激光束作用下熔化; 而在一步法中, 将添加材料(粉末、丝材或浆料)在保护气氛下向熔池进给成型。由于粉末同步注射激光熔覆时, 避免了粉末与熔池的直接接触, 且激光束能够穿透粉末颗粒流而不受丝材或浆料的阻碍, 因此通

过同步送粉法的一步激光熔覆法更具潜力。这里着重介绍这方面的研究进展情况。

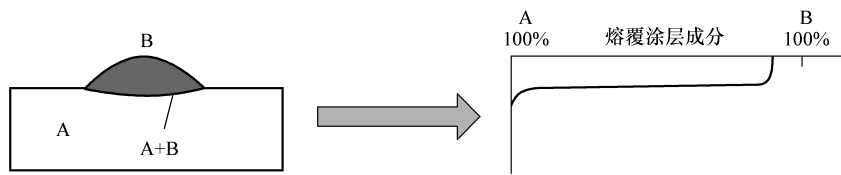


图 2-24 激光熔覆涂层的涂层/基体冶金结合横截面微观结构示意图

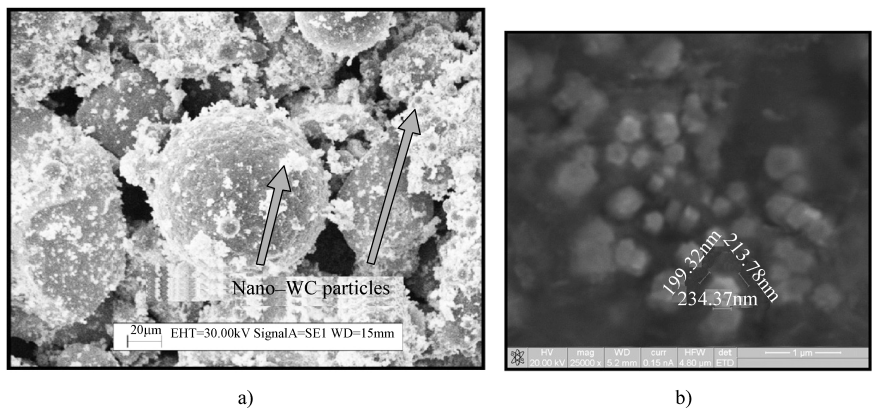


图 2-25 激光熔覆纳米 WC/Ni 复合粉末后维持在纳米量级的纳米颗粒增强复合涂层
a) 原始纳米/微粒复合粒子形貌 b) 激光熔覆后涂层中保留的纳米粒子形貌

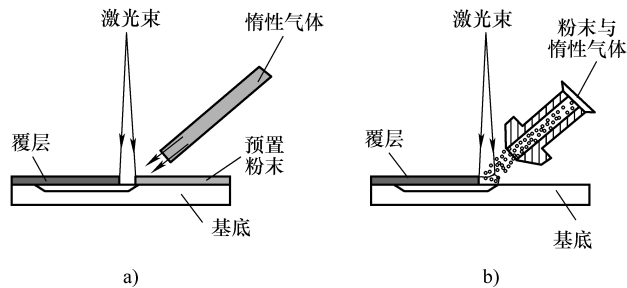


图 2-26 不同的激光熔覆方法
a) 二步激光熔覆 b) 粉末注射一步激光熔覆

激光熔覆制备纳米结构涂层具有很好的应用前景，但由于其开发、研究的时间比较短，目前基本上以实验室研究为主。从研究成果来看，虽然所获得的纳米结构涂层与传统材料涂层相比，在强度、韧性、抗蚀、耐磨等方面的性能都得到了一定程度的提高，但距离真正广泛的应用尚有一定差距。目前，这项技术存在

的主要难点是熔覆层中纳米颗粒尺寸成分均匀性（团聚）以及裂纹等缺陷的控制。要进一步提高激光熔覆纳米结构涂层的性能，需要对以下几个方面开展进一步的研究^[75-77]：①激光熔覆原位制备纳米结构复合涂层，包括金属—聚合物，金属—陶瓷，以及陶瓷复合纳米涂层。②激光熔覆微米/纳米构造复合粉末。③对激光熔覆制备纳米结构涂层进行数值模拟等。

4. 表面自身纳米晶化技术

金属材料表面自身纳米化（Surface Self - Nanocrystallization, SNC），是由中国科学院金属研究所 Lu 等^[78]与法国特鲁瓦技术大学率先提出和开展的一项新技术，该技术的研究主要集中于机械加工的方法，所使用的机械加工表面纳米化设备以表面机械研磨/超声喷丸设备最为常用，此外还包括近几年发展起来的旋转辊压塑性变形、一般抛丸机及超音速微粒轰击等设备。由于该技术原理简单，用常规的表面处理技术就可以实现，在具体的实验操作中易获得纳米结构表层，因此成为近几年表面强化方法研究的热点之一。这种技术将纳米晶材料的优异性能与工程金属材料相结合，已成功地在传统钢铁及铝、镁、钛表面获得了纳米结构的表面层，是提高材料整体性能和服役行为的有效途径，在工业应用上显示了广阔的应用前景。

在表面自身纳米晶化过程中，载荷的作用方式对组织演变影响很大，一种典型的表面机械加工处理设备如图 2-27 所示。在一个 U 形容器中放置大量的球形弹丸，容器的上部固定样品，下部与振动发生装置相连，工作时弹丸在容器内部作高速振动运动，并以随机的方向与样品发生碰撞。对于单次碰撞来说，材料表面晶粒某些达到临界分切应力的滑移系可以开动、产生位错，如果弹丸的后续碰撞方向发生变化，就会促使晶粒其他的滑移系开动，如图 2-28 所示。多滑移系的开动有助于位错的增殖、运动并加快纳米化的进程，因此在设计工艺时应尽可能地增加载荷的能量和碰撞的频率，并使其以随机的方向作用于材料的表面。

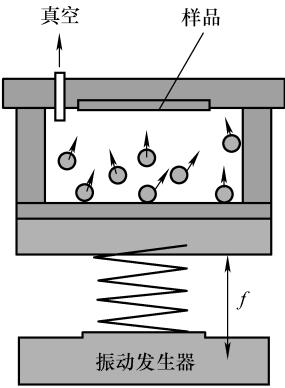


图 2-27 表面机械加工处理设备

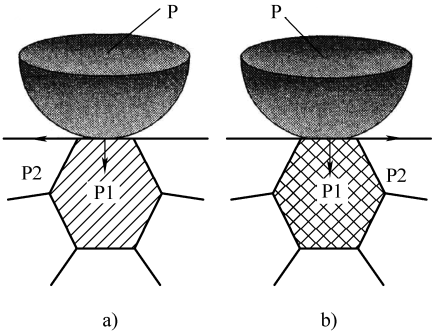


图 2-28 多方向载荷重复作用下，材料内部位错的分布^[79]

a) 第一次碰撞 b) 第二次碰撞

总体来说,能够使材料表面产生局部往复强烈塑性变形的表面处理技术都具有实现表面纳米化的潜力,其中比较成功的方法有:超声喷丸、表面机械加工技术和一些常规技术如普通喷丸、冲击和机械研磨等,利用这些技术已分别在纯铁、低碳钢、不锈钢及镁合金、铝合金与钛合金等常规金属材料上制备出纳米结构表层^[79-84]。另外,利用激光脉冲产生的冲击波也可以使材料发生强烈塑性变形,并促使晶粒细化^[85]。不同的制备工艺和参数对纳米结构表层的厚度和纳米晶的尺寸有着重要的影响,而在一定的温度下进行表面处理或在材料上施加一定的应力则有可能加速纳米化的进程^[86]。

如前所述,表面机械加工法实现表面自身纳米化是一种非平衡处理方法,即使用表面纳米化设备,使多方向外加载荷重复作用于材料表面,增加多晶体金属材料表面的自由能,使表面组织产生不同方向的强烈塑性变形而逐渐将材料表层的粗晶组织细化至纳米量级。该方法的晶粒细化机理类似于早前提出的用强烈塑性变形法(Severe Plastic Deformation, SPD)制备块体纳米晶材料的细化机理,主要是通过塑性变形以及位错的运动来细化晶粒。不同之处在于前者塑性变形只发生在试样的表层,而后者则是利用压力扭转或等通道挤压的方法使试样整体产生强烈的塑性变形。由于表面自身纳米化是采用非平衡的处理方法增加材料表面的自由能,使粗晶组织逐渐细化至纳米量级,因此,同其他通过表面涂层或沉积实现表面纳米化相比,表面自身纳米化技术与表面自身纳米化材料有很多独特之处:①表面自身纳米化采用常规的表面处理方法或对常规的处理方法进行略微的改造即可实现。②表面自身纳米化结构层中的晶粒尺寸在厚度方向沿梯度变化,表面自身纳米晶组织与基体组织之间不存在明显的界面,不会发生剥层和分离。③表面自身纳米化既适用于材料的整体,又可用于材料的局部改性。

表面自身纳米化能够明显地提高材料表面和整体的性能,这为利用纳米技术提高传统工程金属材料的综合性能和服役行为提供了可行的途径。但该技术在实际工业中加以应用尚需解决以下一些问题:制备工艺和参数及材料的组织、结构和性能对纳米化行为的影响,表面纳米化的微观变形及强化机理,适用于工业应用的表面自身纳米化设备的研制,表面微/纳米力学性能的准确测试,材料纳米化后的表面质量改善及同其他表面处理工艺相结合制备功能复合涂层等。

5. 纳米固体润滑干膜技术

纳米润滑是在原子、分子尺度研究相对转动界面上的摩擦磨损与润滑行为,从而揭示微观摩擦磨损机理,设计与制备出纳米尺度上的润滑剂及耐磨材料的学科。它是随着纳米科学与技术的发展而派生出来的,是20世纪90年代以来摩擦学研究领域最活跃的,也是材料科学与摩擦力学交叉领域最前沿的内容。它产生的推动力来源于高技术发展的需求,同时近代测试技术的不断出现也推动了纳米摩擦学的发展。高技术中的诸多摩擦学问题都对抗磨、防擦及润滑提出更高的要求^[87]。由于无机纳米粒子油溶性差,一般是靠分散剂的作用或借助强力搅拌、超声分散将纳米粒子分散在基础油中,而纳米粒子粒度小,表面能高,粒子之间容易发生团聚,纳米材料在润滑油中的分散和稳定成为限制其在润滑油添加剂中

应用的主要问题之一^[88]。选择合适的表面修饰剂进行纳米微粒修饰和采用添加纳米颗粒的固体润滑干膜技术可以有效解决这一问题。

固体润滑干膜又称干膜润滑剂或固体润滑涂层,是固体润滑剂应用的主要类型之一,它是一种将固体润滑剂分散于有机或无机胶粘剂中,通过诸如动涂膜、离子涂膜、喷涂、超声波涂膜以及后续的固化等特定工艺将其涂敷于机械部件的摩擦面上,通过形成一层或多层固体润滑膜以减小其摩擦与磨损的润滑技术。纳米固体润滑干膜技术则是在固体润滑干膜中添加润滑、抗磨和防腐作用的纳米粒子,改善固体润滑干膜的润滑、防腐、耐磨性能,能够在常规油脂不宜使用的特殊环境下实现有效润滑。与常规干膜润滑剂相比,纳米固体干膜润滑剂可在高温、高负荷、超低温、超高真空、强氧化还原、强辐射等特殊环境条件下有效地润滑,干膜润滑剂不仅具有较低的摩擦因数和较高的承载能力,而且还具有较长的耐磨寿命和较好的防腐性能、耐温性能以及动密封性能等^[89]。

同常规材料相比,纳米材料是一种低维材料。由于材料的超细化,其表面层原子占有很大的比重,所以纳米材料实际上是晶粒中原子的长程有序排列与无序界面成分的组合。将纳米材料应用于润滑体系,是一个全新的研究领域^[90]。目前,被用作润滑添加剂加以研究的纳米微粒主要有纳米单质、纳米氧化物、纳米氢氧化物、纳米硫化物、纳米稀土化合物以及聚合物纳米微粒等。其中低熔点金属,例如锡、铜、铋及其合金等,是常用的膜润滑材料和防护材料,这类金属的纳米微粒作为润滑(油)添加剂有望显著改善润滑膜的摩擦学性能。这里,以锡纳米微粒的摩擦学性能为例加以说明。

图 2-29 和图 2-30^[91]分别给出了在固定载荷为 300N 时磨斑直径与添加浓度的关系曲线及其磨损形貌。一般认为纳米微粒的添加对系统减摩性能产生两种相反的效应:一方面,纳米微粒在摩擦表面能够有效地滚动从而降低摩擦因数;另一方面纳米微粒的加入破坏了摩擦表面润滑油膜的完整性,引起油膜局部扰动,使摩擦因数增大。纳米微粒的减摩效果主要取决于这两种效应的加和,当滚动效果占优势时,表现为摩擦因数减小,否则,摩擦因数增大。从图上可以看出,摩擦因数对添加浓度的变化非常敏感。在锡纳米微粒添加量为 0.25%~1% 时,纳米微粒呈现出良好的减摩性能。

研究表明,纳米微粒由于自身组成和结构上的特点,具有不同于传统有机润滑添加剂的润滑特性。有关添加纳米微粒润滑膜的摩擦过程及减摩抗磨作用机理如图 2-31 所示。纳米颗粒润滑膜在一定的载荷和滑动速度条件下,逐渐由不规则润滑膜经混合或边界润滑形成稳定润滑膜,其具体作用机制可归纳如下^[92, 93]:①纳米微粒多为球形,它们在摩擦对偶面间可能起一种类似“球轴承”的作用,从而有效提高润滑油的摩擦学性能。②在重载荷和高温下,摩擦对偶面间的纳米微粒可能被压平,形成一滑动系,从而降低摩擦和磨损。③纳米微粒可以填充在工件表面的微坑和损伤部位,有可能实现摩擦表面的原位修复。金属纳米微粒润滑剂兼有纳米微粒上述三种机制的联合作用,被认为最有可能成为新一代的润滑添加剂^[94]。

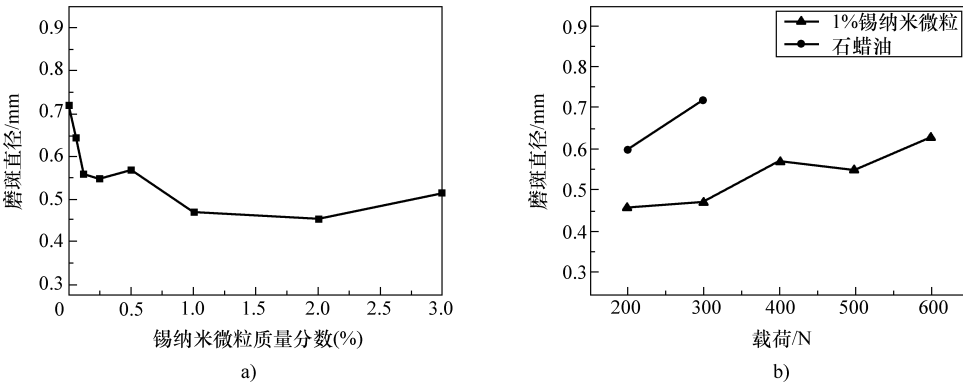


图 2-29 添加浓度与施加载荷对磨斑直径的影响
a) 添加浓度 b) 施加载荷

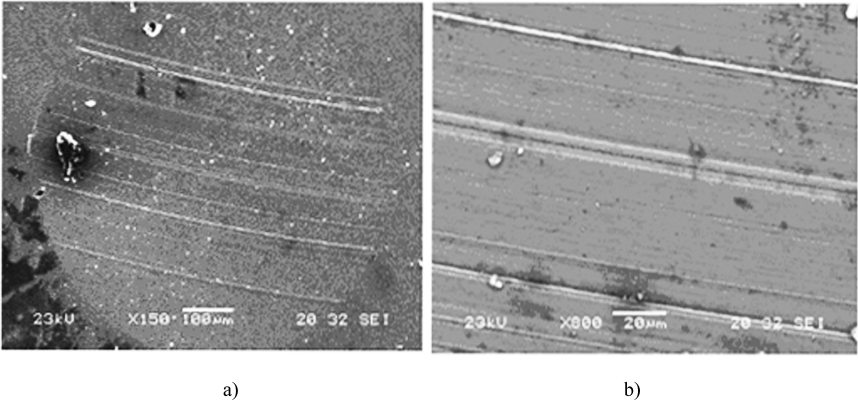


图 2-30 1% 锡纳米微粒润滑下钢球的磨痕形貌 (300N, 30min)
a) 150 × b) 800 ×

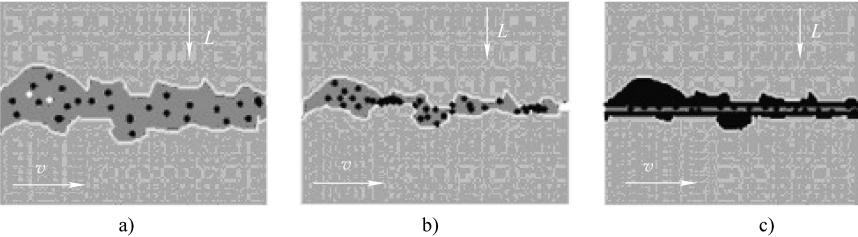


图 2-31 摩擦过程及减摩抗磨作用机理
a) 润滑膜的厚度降低 b) 混合或边界润滑 c) 沉积膜形成

纳米固体润滑干膜不仅在汽车发动机耐磨部件（如汽缸和活塞）、耐磨刀具与工业轴承以及其他各种钢铁材料摩擦副中有广泛的应用，还可用于润滑防护的

实用固体润滑超薄膜、自组装膜（SAM）及其对微电子机械系统（MEMS）的润滑、计算机磁头磁盘、空间机械润滑的自组装膜等高技术领域。

6. 磁控溅射纳米薄膜技术

磁控溅射技术在获得超硬、耐磨耐蚀、低摩擦因数及光电学等功能性薄膜中有广泛的应用。该技术特点为：薄膜与基底的结合力强，镀膜均匀、可大面积镀膜，镀膜种类丰富，既可用于各种金属（合金）薄膜，也可用于各种金属氧化物/碳化物/氮化物/硼化物等薄膜的制备，且基底既可以是金属，也可以是玻璃或陶瓷及有机玻璃等，薄膜厚度一般在几十到几百纳米尺度。磁控溅射中基片可以不加热，而且从阴极表面发射的二次电子由于受到磁场的束缚而不再轰击基片，从而避免了基片的温升和器件特性的退化。由于电磁场的作用，提高了气体分子的离化率，因而磁控溅射可在较低的气压下工作，这有利于提高薄膜的纯度。磁控溅射沉积膜具有这种较好的均匀性、重复性以及良好的界面结合能力，使其在微型器件及在大规模集成电路器件的表面薄膜工艺中将得到越来越广泛的应用。

磁控溅射是形成纳米薄膜的一种常见的物理气相化学沉积方法，其工作原理示意图如图 2-32 所示。与一般溅射相比，磁控溅射的不同之处是在靶表面设置一个平行于靶表面的横向磁场（图 2-33），此磁场由放置于靶内的磁控管产生，该磁场可以将初始电子的运动限制在邻近阴极的区域，从而增加气体原子的离化效率。稀薄气体如氩在异常辉光放电产生的等离子体在电场的作用下，对阴极靶材表面进行轰击，把靶材表面的分子、原子、离子及电子等溅射出来，被溅射出来的粒子带有一定的动能，沿一定的方向射向基体表面。在溅射粒子中，中性的靶原子或分子沉积在基体上形成薄膜。

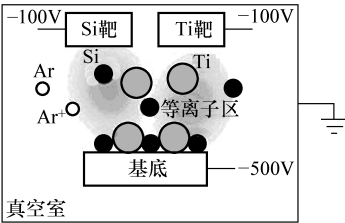


图 2-32 磁控溅射工作原理示意图

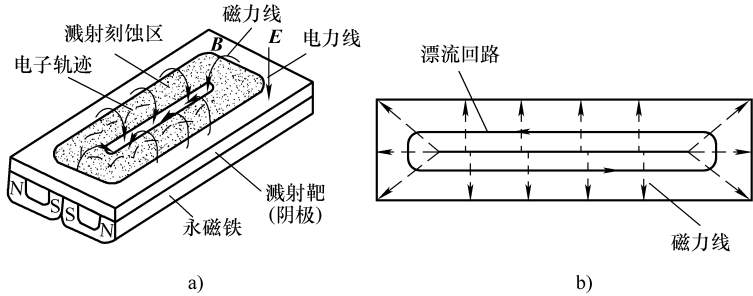


图 2-33 平板型磁控溅射源示意图

a) 平板型磁控溅射源 b) 带有 $E \times B$ 漂流电子回路的平板型阴极俯视图

尽管磁控管的设计可以基于不同的二次电子闭合 $E \times B$ 漂流回路标准，但最

天、生物医学等领域逐步获得了广泛的应用,但纳米薄膜与涂层的研究时间还不长,许多问题还有待于深入研究和探讨。如纳米薄膜与涂层的厚度及界面结合问题,制备方法工序多与成本高的问题以及纳米涂层结构难以精确控制问题等。

针对纳米薄膜与涂层制备过程中存在的问题,国内外研究者在以纳米复合镀、激光熔覆、感应加热熔覆等方法为代表的纳米硬质颗粒增强金属基复合涂层的研究方面表现出极大的兴趣^[69, 74, 102]。虽然激光熔覆、感应加热熔覆等技术可以显著改善基体材料表面的耐磨、耐蚀性能,但也具有热畸变较大、纳米成分难以引入和微观组织可控性较差等缺点,因而人们近来又转向了将新材料、新工艺与传统工艺相结合的涂层复合处理研究上面,如激光送丝堆焊^[103-105]、纳米堆焊^[106, 107]及使用非晶材料的纳米晶化法^[108]的研究。E. A. Levashov 等^[31]通过自蔓延高温合成法(SHS)研制了一种新型纳米颗粒(ZrO_2 、 Al_2O_3 、W、WC、WC-Co、NbC、 Si_3N_4)弥散强化的TiC-40% Ni电极材料。研究发现, ZrO_2 和NbC纳米粉引入TiC/Ni电极材料使该合金材料的主要力学性能大为改善,而 Al_2O_3 和 Si_3N_4 纳米粉则起相反作用,Wc-Co、W及WC的分别添加则使该电极材料的弯曲强度和抗裂性提高。我们采用自行设计的非晶纳米晶电极材料,通过焊接涂层的纳米晶化方法制备了铁基非晶纳米晶复合涂层,并研究了涂层的微观组织及其耐磨性,该涂层材料具有较高的高温耐磨性^[108]。此外,对纳米复合涂层研究的一个新趋势就是朝着采用复合处理技术制备的具有“变色龙”性质即自适应能力的纳米复合涂层方向发展。根据纳米仿生化原理和纳米自组装途径,研究开发具有优异的生物相容性和很高的硬度及很好的耐磨性的各种纳米生物骨复合涂层,并探讨纳米生物材料的生物毒理学机制和生物力学行为,就是其中一个最具潜力的研究方向,它对于保证纳米生物材料产业的长期健康和可持续发展具有十分重要的意义。

纳米薄膜与涂层制备技术正随着纳米材料的发展而发展。在纳米材料的制备技术不断取得进展和基础理论研究日益深入的基础上,纳米功能涂层将会有更快、更全面的发展,制备方法也将不断创新和完善,其应用将遍及多个领域,如从纳米微结构和器件的表面纳米尺度超微细图形加工,到各种抗磨减摩润滑等功能性薄膜/涂层材料的制备,再到与人体硬组织中相似的纳米羟基磷灰石生物骨涂层的组装。各种纳米薄膜与涂层制备技术将极具应用前景和市场潜力,它不仅能在高科技领域形成相关的新产品企业群,也能为传统产业带来生机和活力。

2.5.2 纳米薄膜/涂层力学行为研究

纳米薄膜/涂层的力学行为主要涉及表面应力、弹性模量、硬度、界面结合强度、屈服强度、断裂强度、残余应力、弯曲刚度以及疲劳、开裂失效等。纳米薄膜/涂层的表面和界面应力是引起涂层/薄膜内残余应力的重要原因,同时也是表面重构、界面混合、偏析以及自组织等过程的驱动力^[109-111]。纳米薄膜/涂层的硬度、弹性模量及界面结合强度是纳米薄膜/涂层的最基本的力学参数,不仅在带有薄膜/涂层的器件/构件的设计中会用到,而且也是屈服强度、断裂韧

性、表面应力和残余应力测量与评定的基础。鉴于纳米表面工程发展的需要,对纳米薄膜/涂层力学行为的研究显得十分重要。

纳米薄膜/涂层的力学性质可以通过试验观测、数值模拟和理论计算分析得到。因纳米力学理论尚缺乏学科的系统性,目前对纳米薄膜/涂层力学行为的研究主要是通过试验观测和数值模拟。因此,试验观测和数值计算方法在纳米薄膜/涂层力学中占有重要地位。常用的纳米薄膜/涂层力学试验方法主要有纳米压痕和划痕方法^[112];常用的纳米薄膜/涂层力学数值计算方法主要有分子动力学方法、蒙特卡罗方法、混合法(如分子动力学方法与有限元结合的方法)和元胞自动机方法^[113]等等。

对于微纳米尺度下薄膜/涂层的力学行为的研究,纳米压痕和划痕接触试验比较方便和有效。如压入测试能提供硬度和模量等,划入测试能提供诸如断裂起始的失效机理和区分韧性和脆性断裂方式等的定量信息。纳米压痕和划痕技术不仅能提供丰富的近表面弹塑性变形信息,更是评价微纳米涂层/薄膜力学和摩擦性能的有效手段。运用纳米压痕和划痕技术可进行的具体实验对象包括:

- 1) 纳米薄膜/涂层黏结强度、纳米材料临界负荷。
- 2) 纳米压痕和划痕测试中的力学现象。
- 3) 纳米薄膜/涂层的纳米材料特征。
- 4) 纳米薄膜/涂层工艺优化。
- 5) 纳米摩擦磨损。
- 6) 结合扫描探针显微镜进行纳米材料表面轮廓表征。

纳米压、划痕技术由于具有无损、可以在很小的局部范围测试材料的力学性能等优点,近10年来在材料的微观力学性能研究方面得到了广泛的应用,但纳米压、划痕技术还存在着不可忽视的问题,如在纳米尺度上如何对微硬度或纳米硬度进行定义,薄膜/基体组合体系中基体对薄膜力学性能的影响,材料表面及浅表层物理性能的影响,材料硬度及压痕的影响,以及复合材料的纳米压、划痕力学问题等。

计算机模拟是纳米薄膜/涂层力学研究的另一个有力工具。计算机模拟是独立于理论分析和实验研究的第三种手段,是沟通理论和实验的桥梁。有关分子动力学方法、蒙特卡罗方法、混合法(如分子动力学与有限元结合的方法)的基本原理将在第8章进行详细介绍。这里,仅以颗粒增强复合材料力学行为模拟为例,指出存在的问题及今后的研究方向。目前国内外对颗粒增强金属基复合材料微观力学行为有限元模拟的研究比较多,但对其宏观模拟研究的报道很少。细观尺度模拟能够较细致地描述复合材料的微观几何结构,从而能够很好地模拟复合材料的微观力学行为,但该方法无法描述整体工件的宏观力学行为和无法满足工程应用的需要。颗粒增强金属基复合材料中颗粒的存在对复合材料的变形行为有着重要的影响,因此对该材料本构关系的表达和变形行为的模拟要比一般金属合金复杂得多。构造出能够真实反映所模拟材料的本构关系,将复合材料中增强颗粒对基体的作用通过复合材料变形过程中的本构方程表示出来,再进行工件加工

变形的宏观模拟，并探求微观几何结构和宏观力学行为之间的关系，将是今后亟须研究的主要问题。

2.5.3 表面微细加工与仿生制造中的力学问题

微电子工业的发展在很大程度上取决于微细加工技术的发展，不仅如此，在其他许多制造部门中，涉及加工尺度从微米至纳米量级的精密、超精密加工技术也将越来越多。例如：用于汽车、飞机、精密机械的微米级精密加工；用于磁盘磁鼓制造的亚微米级精密加工；用于超精密光电子器件的纳米级精密加工等。随着高新技术的不断涌现，大量先进产品对加工技术的要求越来越高，在精细化上已从微米级、亚微米级发展到纳米级，表面微细加工技术的重要性日益提高。

所谓表面微细加工技术，是一种加工尺度从微米到纳米量级的制造微小尺寸元器件或薄膜图形的先进制造技术，是纳米表面工程加工技术的一个重要组成部分。从广义的角度来讲，微细加工包括各种传统精密加工方法和与传统精密加工方法完全不同的方法，如切削加工、磨料加工、电火花加工、电解加工、化学加工、超声波加工、微波加工、等离子体加工、外延生产、激光加工、电子束加工、粒子束加工、光刻加工、电铸加工等。从狭义的角度来讲，微细加工主要是大规模和超大规模、特大规模集成电路的发展基础，也是半导体微波技术、声表面波技术、光集成等许多先进技术的发展基础。微细加工发展的前锋已经与原子物理学接壤，制造工程技术人员需要进入物理的微观世界，直接与少量的、甚至单个的分子、原子打交道，图 2-35 所示为加工精度的发展。

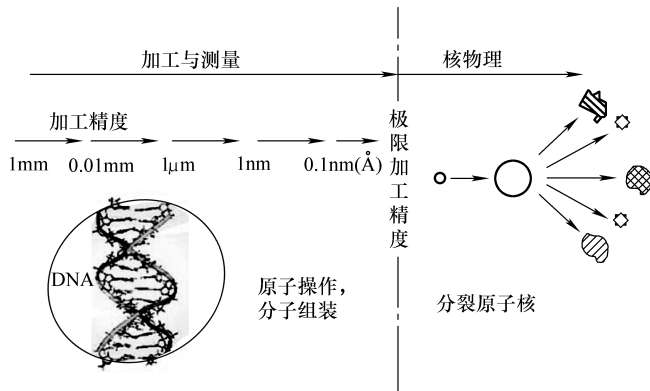


图 2-35 加工精度的发展

当制造活动由宏观领域进入到物理的微观世界时，制造系统的固有非线性、非平衡性及随机性等复杂性的表现使得各种线性理论不再能正确无误地描述纳米尺度上的工程现象和规律，各种非线性模型或非线性理论被提出，并得到充分的研究，仿生制造及其相关问题的研究就是其中的一个研究热点。仿生制造是根据生命现象与制造过程之间的内在相似性，模仿生物的组织结构和运行模式的制造系统与制造过程。仿生制造的根本任务就是模仿与借鉴生物的“自组织”机制

和功能,来完善自己的制造系统、制造过程和产品。

纳米表面工程中表面微细加工与仿生制造相关力学问题研究,是微纳米及仿生力学研究的新型分支。它是应用力学原理和方法分析表面微细加工及仿生设计制造中的力学问题,其研究范围从零维纳米超微粉末到三维纳米结构,从生物器官到整体系统,从动物的鸟飞、鱼游、昆虫纤毛运动到植物体内的微流输运,从微机电器件到大型工业装备的微/纳米表面工程等。在过去几年中,仿生机械表面激光微细加工与仿生黏附及摩擦力学理论与实验研究已成为人们关注的焦点^[114-118],而今后在表面微细加工成形工艺力学、表面仿生材料的设计与力学建模及分析、表面仿生材料的实验测量和性能表征、表面仿生材料的多尺度计算方法、表面仿生材料的应用等问题的研究将成为纳米表面工程与其他学科进行进一步交叉研究的热点。

参 考 文 献

- [1] 林柏. 剧烈塑性变形纳米材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [2] 施利毅. 纳米材料 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2007.
- [3] 于志伟, 苗鸿雁, 谈国强, 等. 自组装单层膜技术制备纳米晶态薄膜 [J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26 (2): 316-320.
- [4] Osaka T, Yoshino M. New formation process of plating thin films on several substrates by means of self-assembled monolayer (SAM) process [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53 (2): 271-277.
- [5] Donley M S, Mantz R A, Khramov A N, et al. The self-assembled nanophase particle (SNAP) process: a nanoscience approach to coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2003, 47 (3-4): 401-415.
- [6] Colvin V L, Goldstein A N, Alivisatos A P. Semiconductor nanocrystals covalently bound to metal surfaces with self-assembled monolayers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114 (13): 5221-5230.
- [7] Gonzalez-McQuire R, Tsetsekou A. Hydroxyapatite-biomolecule coatings onto titanium surfaces [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 203 (1-2): 186-190.
- [8] Sun T, Wang M. Mechanical performance of apatite/TiO₂ composite coatings formed on Ti and NiTi shape memory alloy [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255 (2): 404-408.
- [9] De Souza S. Smart coating based on polyaniline acrylic blend for corrosion protection of different metals [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201 (16-17): 7574-7581.
- [10] La W H, Wang R M, He Y F, et al. Preparation and application of smart coatings [J]. *Progress In Chemistry*, 2008, 20 (2-3): 351-361.
- [11] Lin R C, Chen Y C, Kao K S. Two-step sputtered ZnO piezoelectric films for film bulk acoustic resonators [J]. *Applied Physics*, 2007, 89 (2): 475-479.
- [12] 曾雄, 杜晓松, 谢光忠, 等. ZnO 压电薄膜声传感器的有限元分析 [J]. 传感器与微系统, 2007, 26 (8): 14-19.
- [13] Zhang K, Zheng L L, Zhang X H, et al. Silica-PMMA core-shell and hollow nanospheres [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 277

- (1-3): 145-150.
- [14] Gilewicz A, Warcholinski B, Myslinski P, et al. Anti-wear multilayer coatings based on chromium nitride for wood machining tools [J]. *Wear*, 2010, 270 (1-2): 32-38.
 - [15] Torres B, Garrido M A, Rico A, et al. Wear behaviour of thermal spray Al/SiCp coatings [J]. *Wear*, 2010, 268 (5-6): 828-836.
 - [16] Krella A, Andrzej C. Investigation concerning the cavitation resistance of TiN coatings deposited on austenitic stainless steel at various temperatures [J]. *Wear*, 2008, 265 (1-2): 72-80.
 - [17] Isabel P S, Jorge P J, Luis M L. Silica-coating and hydrophobation of CTAB-stabilized gold nanorods [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18 (10): 2465-2467.
 - [18] 李玲. 表面活性剂与纳米技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
 - [19] Barick K C, Bahadur D. Self-assembly of colloidal nanoscale particles: fabrication, properties and applications [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10 (2): 668-689.
 - [20] Guilemany J M, Dosta S, Miguel J R. The enhancement of the properties of WC-Co HVOF coatings through the use of nanostructured and microstructured feedstock powders [J]. *Surface and Coating Technology*, 2006, 201 (3-4): 1180-1190.
 - [21] 付洪瑞, 王士钊, 刘东志, 等. 油酸修饰纳米铜粉的摩擦学性能研究 [J]. *润滑与密封*, 2007, 32 (4): 150-152.
 - [22] 徐滨士. 纳米表面工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1-20.
 - [23] Dai K, Shaw L. Comparison between shot peening and surface nanocrystallization and hardening processes [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 463 (1-2): 46-53.
 - [24] Subramanian B, Mohan S, Jayakrishnan S, et al. Structural and electrochemical characterization of Ni nanostructure films on steels with brush plating and sputter deposition [J]. *Current Applied Physics*, 2007, 7 (3): 305-313.
 - [25] Popescu A C, Sima F, Duta L, et al. Biocompatible and bioactive nanostructured glass coatings synthesized by pulsed laser deposition: In vitro biological tests [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255 (1): 5486-5490.
 - [26] Torres B, Campo M, Ureña A, et al. Thermal spray coatings of highly reinforced aluminium matrix composites with sol-gel silica coated SiC particles [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201 (16-17): 7552-7559.
 - [27] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. Nanobeam mechanics elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes [J]. *Science*, 1997, 277 (5334): 1971-1975.
 - [28] Lu K, Lu J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment [J]. *Material Science and Engineering A*, 2004, 375-377: 38-45.
 - [29] Yuan Q, Zheng Y, Yu H J. Mechanism of synthesizing nanocrystalline TiC in different milling atmospheres [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, 27 (4): 696-700.
 - [30] Levashov E A, Kudryashov A E, Vakaev P V, et al. The prospects of nanodispersive powders application in surface engineering technologies [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 180-181: 347-351.

- [31] Levashov E A, Vakaev P V, et al. Nanoparticle dispersion strengthened coatings and electrode materials for electrospray deposition [J]. Thin Solid Films, 2006, 515 (3): 1161 – 1165.
- [32] Gogotsi Y. Nanotubes and Nanofibers [M]. Boca Raton, London, New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, 2006, 180.
- [33] 王丹扬, 周笑梦, 王宝利, 等. 单壁碳纳米管的制备和纯化研究 [J]. 长春工业大学学报, 2010, 31 (3): 265 – 268.
- [34] Ando Y, Zhao X L, Sugai T, et al. Growing carbon nanotubes [J]. Materials Today, 2004, 7 (10): 22 – 29.
- [35] 成会明. 纳米碳管制备、结构、物性及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [36] 邓详义, 左小华. 催化化学气相沉积法合成单壁纳米碳管的研究进展 [J]. 化学与生物工程, 2008, 25 (9): 5 – 7, 19.
- [37] 周银生, 顾大强. 富勒烯和碳纳米管在润滑体系中的研究进展 [J]. 材料导报, 2009, 23 (4): 13 – 16.
- [38] Atwater A M, Phillips J, Doorn S K, et al. The production of carbon nanofibers and thin films on palladium catalysts from ethylene – oxygen mixtures [J]. Carbon, 2009, 47 (9): 2269 – 2280.
- [39] 陈生钻, 居毅, 张群莉, 等. 基于激光作用的含 CNTs 复合涂层的摩擦磨损研究 [J]. 应用激光, 2007, 27 (1): 37 – 40.
- [40] 门学虎, 张招柱, 杨进, 等. 碳纳米管 – TiO_2 杂化材料对聚糠醇涂层摩擦学性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2010, 23 (3): 14 – 20.
- [41] 吴芳辉, 何孝军. 电沉积钴磷基碳纳米管复合镀层 [J]. 腐蚀与防护, 2007, 28 (12): 610 – 612.
- [42] 杨钦鹏, 汤蛟宁, 谷坤明. 镍、硼、碳纳米管复合镀层的性能研究 [J]. 润滑与密封, 2007, 23 (4): 94 – 101.
- [43] 朱文波, 孟振强. 搅拌方式对镍磷基碳纳米管复合镀层减摩性能的影响 [J]. 湖南有色金属, 2008, 24 (5): 48 – 50.
- [44] 付群. 单壁碳纳米管的纯化、修饰及其初步用于场效应生物传感器的研究 [D]. 上海: 上海大学, 2009.
- [45] Lottiaux M, Boulesteix C, Nihoul G, et al. Morphology and structure of TiO_2 thin layers vs. thickness and substrate temperature [J]. Thin Solid Films, 1989, 170 (1): 107 – 126.
- [46] Sung – Hwa Kim, Chang Kwon Hwangbo. Influence of Ar ion – beam assistance and annealing temperatures on properties of TiO_2 thin films deposited by reactive DC magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2005, 475 (1 – 2): 155 – 159.
- [47] Kozhevnikov V M, Yavsin D A, Kouznetsov V M, et al. Granulated metal nanostructure deposited by laser ablation accompanied by cascade drop fission [J]. The Journal of Vacuum Science and Technology B, 2000, 18 (3): 1402 – 1405.
- [48] Davis Z J, Svendsen W, Boisen A. Design, fabrication and testing of a novel MEMS resonator for mass sensing applications [J]. Microelectronic Engineering, 2007, 84 (5 – 8): 1601 – 1605.
- [49] Olivares J, Clement M, González – Castilla S, et al. Porous silicon oxide sacrificial layers

- deposited by pulsed - direct current magnetron sputtering for microelectromechanical systems [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518 (18): 5128 - 5133.
- [50] Baik K H, Kim J H, Seong B G. Improvements in hardness and wear resistance of thermally sprayed WC - Co nanocomposite coatings [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 449 - 451: 846 - 849.
- [51] Heydarzadeh Sohi M, Ghadami F. Comparative tribological study of air plasma sprayed WC - 12% Co coating versus conventional hard chromium electrodeposit [J]. *International Tribology*, 2010, 43 (5 - 6): 882 - 886.
- [52] Babu P S, Basu B, Sundararajan G. Abrasive wear behavior of detonation sprayed WC - 12Co coatings: Influence of decarburization and abrasive characteristics [J]. *Wear*, 2010, 268 (11 - 12): 1387 - 1399.
- [53] Wang Q, Chen Z H, Ding Z X. Performance of abrasive wear of WC - 12Co coatings sprayed by HVOF [J]. *Tribology International*, 2009, 42 (7): 1046 - 1051.
- [54] 邢亚哲, 郝建民. 基于热喷涂技术制备的热障涂层 [J]. *宇航材料工艺*, 2010, 5: 18 - 21.
- [55] 王振东, 李新德. 表面修复技术——热喷涂层特质探析 [J]. *装备制造技术*, 2010, 8: 25 - 26, 44.
- [56] Baik K H, Kim J H, Seong B J. Improvements in hardness and wear resistance of thermally sprayed WC - Co nanocomposite coatings [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 449 - 451: 846 - 849.
- [57] Gaona M, Lima R S, Marple B R. Nanostructured titania/hydroxyapatite composite coatings deposited by high velocity oxy - fuel (HVOF) spraying [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 458 (1 - 2): 141 - 149.
- [58] Hu W Y, Li M H, Fukumoto M. Preparation and properties of HVOF NiAl nanostructured coatings [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 478 (1 - 2): 1 - 8.
- [59] Chen H, Ding C X. Nanostructured zirconia coating prepared by atmospheric plasma spraying [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 150 (1): 31 - 36.
- [60] Balani K, Zhang T, Karakoti A, et al. In situ carbon nanotube reinforcements in a plasma - sprayed aluminum oxide nanocomposite coating [J]. *Acta Materialia*, 2008, 56 (3): 571 - 579.
- [61] 张叶成, 孙智富, 张津. 纳米复合电刷镀镀层性能的研究现状 [J]. *重庆工学院学报*, 2007, 21 (10): 47 - 50.
- [62] Du L Z, Xu B S, Dong SY, et al. Study of tribological characteristics and wear mechanism of nano - particle strengthened nickel - based composite coatings under abrasive contaminant lubrication [J]. *Wear*, 2004, 257 (7 - 8): 1058 - 1063.
- [63] 郭文才, 谭俊, 苏强, 等. 电流特性和纳米颗粒对电刷镀复合镀层耐腐蚀性能的影响 [J]. *表面技术*, 2008, 37 (4): 26 - 28.
- [64] 周细应, 严敏杰. 基体表面粗糙度对纳米复合镀层组织及性能的影响 [J]. *机械工程材料*, 2009, 33 (6): 22 - 28.
- [65] 艾薇, 高志, 潘红良, 等. 复合电刷镀工艺研究 [J]. *中国西部科技*, 2009, 8 (12): 112 - 113.
- [66] 谭俊, 田辉, 高玉琳, 等. 电刷镀纳米结构镀层的发展及其机理研究走向 [J]. *中国表*

- 面工程, 2008, 21 (5): 15-20.
- [67] 谭俊, 徐滨士. 电刷镀纳米晶镀层的组织及其强化机理 [J]. 中国表面工程, 2007, 20 (1): 11-14.
- [68] 杜锋, 李晶, 江忠浩, 等. 电刷镀纳米晶铜镀层的结构 [J]. 电镀与精饰, 2010, 32 (4): 8-10.
- [69] Tan J, Yu T, Xu B, et al. Microstructure and wear resistance of nickel-carbon nanotube composite coating from brush plating technique [J]. Tribology Letters. 2006, 21 (2): 107-111.
- [70] 谭俊, 于甜甜, 杨红军, 等. 电刷镀 Cu/Ni 多层膜的摩擦学性能研究 [J]. 装甲兵工程学院学报, 2006, 20 (3): 76-79.
- [71] 王东生, 黄因慧, 田宗军, 等. 激光重熔对喷射电沉积纳米镍涂层组织与性能的影响 [J]. 中国激光, 2008, 35 (1): 142-146.
- [72] 李军, 张光钧, 李文戈. 激光熔覆制备纳米陶瓷涂层的研究进展 [J]. 机械工程材料, 2007, 31 (1): 13-16.
- [73] 孙拂晓. 激光熔覆技术研究 [J]. 激光杂志, 2010, 31 (4): 49-50.
- [74] Yarrapareddy E, Kovacevic R. Synthesis and characterization of laser-based direct metal deposited nano-particles reinforced surface coatings for industrial slurry erosion applications [J]. Surface and Coating Technology, 2008, 202 (10): 1951-1965.
- [75] Viswanathan V, Laha T, Balani K, et al. Challenges and advances in nanocomposite processing techniques [J]. Materials Science and Engineering R, 2006, 54 (5-6): 121-285.
- [76] 王东生, 田宗军, 沈理达, 等. 激光表面熔覆制备纳米结构涂层的研究进展 [J]. 南京航空航天大学, 2008, 35 (11): 1698-1709.
- [77] Lei Y W, Sun R L, Lei J B, et al. A new theoretical model for high power laser clad TiC/NiCrBSiC composite coatings on Ti6Al-4V alloys [J]. Optics and Lasers in Engineering. 2010, 48 (9): 899-905.
- [78] Lu K, Lu J. Surface nanocrystallization (SNC) of metallic materials-presentation of the concept behind a new approach [J]. Material Technology, 1999, 15 (3): 193-197.
- [79] Oguzie E E, Li Y, Wang F H. Effect of surface nanocrystallization on corrosion and corrosion inhibition of low carbon steel: Synergistic effect of methionine and iodide ion [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52 (24): 6988-6996.
- [80] Lv X R, Wang S G, Liu Y, et al. Effect of nanocrystallization on tribological behaviors of ingot iron [J]. Wear, 2008, 264 (7-8): 535-541.
- [81] Yu B, Davis E M, Hodges R S, et al. Surface nanocrystallization of stainless steel for reduced biofilm adherence [J]. Nanotechnology, 2008, 19 (33), 335101.
- [82] Wei Y H, Liu B S, Hou L F, et al. AZ31B characterization and properties of nanocrystalline surface layer in Mg alloy induced by surface mechanical attrition treatment [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 452 (2): 336-342.
- [83] Dai K, Villegas K, Stone Z, et al. Finite element modeling of the surface roughness of 5052 Al alloy subjected to a surface severe plastic deformation process [J]. Acta Materialia, 2004, 52 (20): 5771-5782.
- [84] Huang L, Lu J, Troyon M. Nanomechanical properties of nanostructured titanium prepared

- by SMAT [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201 (1-2): 208-213.
- [85] Kong D J, Zhou C Z. The Strengthened Mechanism of X70 Pipeline Steel Welded Joints by Laser Shock Processing [J]. Applied Mechanics and Materials, 2011, 44-47: 3114-3118.
- [86] Wu X L, Tao N R, Wei Q M, et al. Microstructural evolution and formation of nanocrystalline intermetallic compound during surface mechanical attrition treatment of cobalt [J]. Acta Materialia, 2007, 55 (17): 5768-5779.
- [87] Zhang F F, Zheng S H, Yin Y S, et al. Anti-wear and friction-reducing behavior of nano-ZrO₂ additive [J]. Advanced Materials Research, 2009, 79-82: 605-608.
- [88] Gu C X, Li Q Z, Gu Z M, et al. Study on application of CeO₂ and CaCO₃ nanoparticles in lubricating oils [J]. Journal of Rare Earths, 2008, 26 (2): 163-167.
- [89] 谢凤, 朱江. 固体润滑剂概述 [J]. 合成润滑材料, 2007, 34 (1): 31-33.
- [90] Lee C G, Hwang Y J, Choi Y M, et al. A study on the tribological characteristics of graphite nano lubricants [J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2009, 10 (1): 85-90.
- [91] Zhao Y B, Zhang Z J, Dang H X. Synthesis of In-Sn alloy nanoparticles by a solution dispersion method [J]. Journal of Materials Chemistry, 2004, 14: 299-302.
- [92] Hsu SM, Gates RS. Boundary lubricating films: formation and lubrication mechanism [J]. Tribology, International, 2005, 28 (3): 305-312.
- [93] Hu K H, Wang J, Schraube S, et al. Tribological properties of MoS₂ nano-balls as filler in polyoxymethylene-based composite layer of three-layer self-lubrication bearing materials [J]. Wear, 2009, 266 (11-12): 1198-1207.
- [94] Yu H L, Xu Y, Shi P J, et al. Tribological properties and lubricating mechanisms of Cu nanoparticles in lubricant [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18 (3): 636-641.
- [95] Kelly P J, Arnell R D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications [J]. Vacuum, 2000, 56 (3): 159-172.
- [96] 余东海, 王成勇, 成晓玲, 等. 磁控溅射镀膜技术的发展 [J]. 真空, 2009, 46 (2): 19-25.
- [97] Karthikeyan S, Hill A E, Cowpe J S, et al. The influence of operating parameters on pulsed D. C. magnetron sputtering plasma [J]. Vacuum, 2010, 85 (5): 634-638.
- [98] Emmerlich J, Mráz S, Snyders R, et al. The physical reason for the apparently low deposition rate during high-power pulsed magnetron sputtering [J]. Vacuum, 2008, 82 (8): 867-870.
- [99] Greczynski G, Hultman L. Time and energy resolved ion mass spectroscopy studies of the ion flux during high power pulsed magnetron sputtering of Cr in Ar and Ar/N₂ atmospheres [J]. Vacuum, 2010, 84 (9): 1159-1170.
- [100] Wojciechowski K, Godlewska E, Mars K, et al. Characterization of thermoelectric properties of layers obtained by pulsed magnetron sputtering [J]. Vacuum, 2008, 82 (10): 1003-1006.
- [101] Su Y L, Su C T, Yao S H, et al. Friction and wear properties of Cr: (W_x, N_{0.1}) coatings deposited by magnetron sputtering [J]. Vacuum, 2006, 80 (9): 1021-1031.

- [102] 李刚, 杨莉, 张娜. 高频感应熔覆铁基合金涂层组织及性能研究 [J]. 热加工工艺, 2009, 38 (18): 96-98.
- [103] 姚建华, 刘新文, 张群莉, 等. 基于绿色再制造的多层激光送丝堆焊 [J]. 应用激光, 2005, 25 (2): 84-86.
- [104] 韩学磊. 激光光内同轴送丝焊接工艺研究 [D]. 苏州: 苏州大学, 2009.
- [105] 陈新松, 姚伟, 巩水利. 钛合金激光填丝焊接 [J]. 中国激光, 2007, 34 (S1): 235-238.
- [106] 王越. 掺杂超细 WC 复合合金覆层的埋弧焊及过程模拟 [D]. 大连: 大连理工大学, 2006.
- [107] 李晓峰, 陈冰泉, 吕奎清, 等. 纳米大理石对 D600R 堆焊焊条性能的影响 [J]. 焊接学报, 2010, 31 (6): 101-104.
- [108] 李红彩. CA6DF2L-30 型柴油机飞轮磨损失效的实验与有限元分析及其控制 [D]. 大连: 大连理工大学, 2007.
- [109] Xiao Q L, Xu C, Shao S Y, et al. Y_2O_3 stabilized ZrO_2 thin films deposited by electron-beam evaporation: Optical properties, structure and residual stresses [J]. Vacuum, 2008, 83 (20): 366-371.
- [110] Matsue T, Hanabusa T, Kusaka K, et al. Effect of heating on the residual stresses in TiN films investigated using synchrotron radiation [J]. Vacuum, 2008, 83 (3): 585-588.
- [111] Matsue T, Hanabusa T, Ikeuchi Y, et al. Alteration of internal stresses in $SiO_2/Cu/TiN$ thin films by X-ray and synchrotron radiation due to heat treatment [J]. Vacuum, 2006, 8 (7): 836-839.
- [112] Beegan D, Chowdhury S and Laugier M T. Comparison between nanoindentation and scratch test hardness (scratch hardness) values of copper thin films on oxidised silicon substrates [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201 (12): 5804-5808.
- [113] 王昊, 廖聪维, 吴保磊, 等. 基于元胞自动机的薄膜磁滞线的计算机模拟 [J]. 华中科技大学, 2007, 1 (38): 26-28.
- [114] 张振夫, 周飞, 王晓雷, 等. 滑动表面仿生微结构的摩擦学效应 [J]. 机械制造研究, 2009, 38 (3): 65-70.
- [115] 高科, 孙友宏, 任露泉, 等. 仿生孕镶金刚石钻头非光滑度优化设计及试验 [J]. 吉林大学学报, 2009, 39 (3): 721-725.
- [116] Tong J, Rong B J, Yan J L, et al. Measuring method for abrasive volume of biomimetic embossed surfaces using reverse engineering [J]. Wear, 2008, 265 (7-8): 1114-1120.
- [117] Tong X, Zhou H, Chen L, et al. Effects of C content on the thermal fatigue resistance of cast iron with biomimetic non-smooth surface [J]. International Journal of Fatigue, 2008, 30 (6): 1125-1133.
- [118] Shan H Y, Zhou H, Sun N, et al. Study on adhesion resistance behavior of sample with striated non-smooth surface by laser processing technique [J]. Journal of materials processing technology, 2008, 199 (1-3): 221-229.

第3章 纳米表面及涂覆层的结构及其表征

3.1 引言

在固体表面进行表面自身纳米化、纳米薄膜及纳米涂覆层沉积可以显著改善其表面乃至整体性能，这与纳米材料改性的纳米表面及涂覆层结构有关，而纳米表面及涂覆层结构又是由其成分及制备工艺决定的。因此，对纳米表面及涂覆层结构进行正确的表征，有助于深入理解其结构、成分、制备工艺及性能之间的关系，从而为优化纳米涂层性能打下良好的理论基础。

纳米表面及涂覆层的性能取决于其结构、成分及制备工艺。其中纳米表面及涂覆层结构的研究可以依所研究的尺度范围划分为以下三个层次：

- 1) 纳米表面及涂覆层的宏观形貌，包括纳米表面及涂覆层尺寸、形状、厚度、均匀性等。
- 2) 纳米表面及涂覆层的微观形貌，如纳米晶粒及物相的尺寸大小和分布、孔洞和裂纹、纳米表面层/基体界面结构、界面扩散层及薄膜结构等。
- 3) 纳米表面及涂覆层的显微组织，包括晶粒内的缺陷、晶界及外延界面的完整性、位错组态等。

针对研究的尺度范围和不同的纳米表面及涂覆层特性，需要采用不同的研究手段，包括光学显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、场离子显微镜以及X射线衍射技术等。随着电子技术和纳米科技的发展，扫描及透射电子显微镜的使用越来越广泛，人们对薄膜涂层的研究由薄膜涂层的厚度、均匀性等相应地扩展到薄膜涂层的各种宏观结构特征、成分分布、界面性质以及电学、微/纳米力学性质等。目前，随着纳米表面及涂覆层材料应用的多样化，不仅其研究手段和对象越来越广泛，还在对各种微观物理现象利用的基础上，发展出了一系列新的纳米表面及涂覆层结构和成分的分析手段，这为纳米表面及涂覆层材料的深入分析提供了现实可能性。可以说，如果没有这些表征分析手段的建立和广泛使用，就没有现代意义上的纳米表面及涂覆层制备技术。

同单一组成纳米结构涂层材料相比，纳米复合涂层材料具有可变的结构参数，如聚合物基体长链有序性或金属基体晶粒规整性、纳米颗粒的聚集态及其分布等，改变这些参数可以在很宽的范围内大幅度地改变复合涂层材料的物性；而且，复合涂层材料的各组元间存在协同作用而产生多种复合效应，所以高分子或金属基纳米复合涂层材料的性能不仅与纳米微粒的结构有关，还与纳米微粒的聚集结构及其协同性能、基体的结构、微粒与基体的界面结构以及复合、加工工艺等因素有关。因此，单一组成纳米涂层结构与性能的表征基本上被包含在对纳米

复合涂层的相应研究中,但就纳米结构表层的形成原理来看,通过表面自身纳米化形成的单一组成纳米涂层的结构与性能特征又不同于通过表面涂层或沉积方法制备的单一组成纳米薄膜及纳米涂层。本章主要针对金属材料表面纳米化结构层、纳米薄膜及纳米复合材料涂层的微观结构及其表征方法予以介绍。

由于薄膜分析手段和纳米表面及涂覆层的多样化,使得本章的讨论只能集中涉及一些使用得较为广泛的方法,以及如何采用这些方法对上述几种典型纳米表面及涂覆层微观结构进行表征,而这些纳米表面及涂覆层特性及其研究方法也正是各种纳米表面涂覆层制备与应用领域都普遍关心的几个方面。本章首先介绍三种典型纳米表面及涂覆层(纳米薄膜、金属表面自身纳米化改性层以及纳米复合涂层)材料的微观结构特征,其后讨论常用的纳米表面及涂覆层结构的表征方法以及这些方法在纳米表面及涂覆层研究方面的应用。在本章的最后,简单讨论一下近十余年来获得迅速发展的扫描探针显微镜方法及纳米结构表征方向。

3.2 纳米表面及涂覆层的微观结构

纳米表面及涂覆层材料属于纳米科技领域中的实用材料,因此,如何分析和表征表面纳米结构材料,并获得相关的一些特征信息,是许多研究人员及相关人员急需了解和掌握的。本节分别通过对纳米薄膜、金属材料表面纳米化改性层及纳米复合涂层材料的研究案例总结分析,力图说明这些典型纳米表面及涂覆层微观结构特征、性能强化机理以及各种表征分析方法在纳米涂层材料表征上的具体应用。

3.2.1 纳米薄膜

本小节主要介绍影响均质薄膜结构的薄膜生长动力学过程、薄膜生长方式,以及薄膜的典型微观结构与缺陷等内容。

1. 薄膜生长动力学过程及其生长方式

纳米薄膜具有纳米结构的特殊性质,是一类具有广泛应用前景的新材料,目前可以分为两类:一类是含有纳米颗粒与原子团簇的基质薄膜;一类是纳米尺度厚度的薄膜,其厚度接近电子自由程和德拜(Debye)长度,可以利用其显著的量子特性和统计特性组装成新型功能器件。纳米多层膜指由一种或几种金属或合金交替沉积而形成的组分或结构交替变化的合金薄膜材料,且各层金属或合金厚度均为纳米级,它也属于纳米复合薄膜材料。多层膜的主要参数为调制波长 Λ ,指的是多层膜中相邻两层金属或合金的厚度之和。当调制波长 Λ 比各层薄膜单晶的晶格常数大几倍或更大时,这种多层膜结构又称为“超晶格”薄膜或超硬薄膜。组成薄膜的纳米材料可以是金属、半导体、绝缘体、有机高分子等材料,因此可以有多种组合方式,而每一种组合都可衍生出众多类型的复合薄膜。

纳米薄膜的生长过程直接影响到薄膜的微观结构以及最终性能,也对薄膜微结构器件的质量有重要影响。在薄膜的生长过程中,由于沉积过程处于热力学非

平衡状态，因此薄膜材料的成核和生长是一个动力学过程。正因为如此，薄膜生长导致了非平衡状态下一系列丰富的表面形貌。生长薄膜的方法很多，包括真空沉积、电解沉积、气相沉积、液相外延和固相外延等，其中气相沉积为主要的薄膜的制备方法，包括物理气相沉积（PVD）方法和化学气相沉积（CVD）方法。物理气相沉积中只发生物理过程，化学气相沉积中包含了化学反应过程。常用的物理气相沉积方法是真空蒸发，分子束外延是一种超高真空中进行的缓慢的真空蒸发过程，它可以被用来生长外延的单晶薄膜。另一种常用的物理气相沉积方法是溅射，反应溅射是在溅射一种原子的同时和另一种原子发生化学反应，它可以被用来生长化合物薄膜。化学气相沉积方法包括常规的化学气相沉积和金属有机化学气相沉积（MOCVD），后者使用专门的金属有机化合物气相分子运输金属到衬底上经过化学反应形成薄膜。在制备薄膜时，沉积原子落在基底上，它们首先通过一定的方式相遇结合在一起，形成原子团即成核。然后新的原子不断加入这些已经生成的原子团，使它们稳定长大成为较大的粒子簇即“岛”。随着沉积过程的继续进行，原子“岛”不断长大，并在这个过程中会发生“岛”之间的接合，形成通道网络结构。再继续沉积，原子将填补通道间的空隙，形成连续薄膜。图 3-1 为薄膜的生长过程示意图，这是一个一般意义上的生长概念。

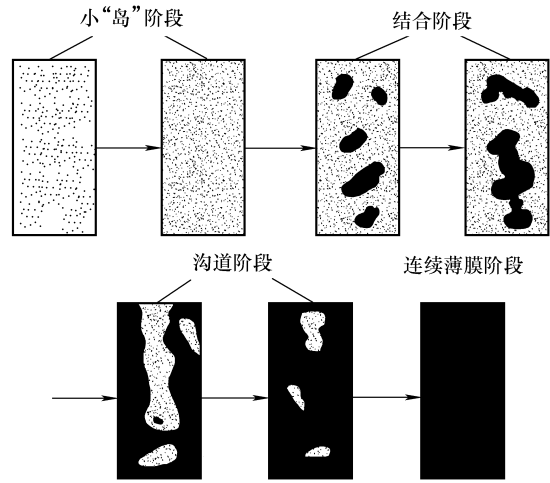


图 3-1 薄膜的生长过程示意图

近 20 年来，人们已经在薄膜生长机理方面做了大量的研究工作。各类探针式高分辨率显微镜的出现更是为这方面研究解决了实验上的关键技术问题。它们以原子量级的实空间分辨率，使人们能够直接观察到原子在材料表面的微观行为，从而大大推动了对纳米薄膜生长机理的研究。这方面的工作已经成为当今世界凝聚态物理研究的热点之一。本小节根据薄膜在不同生长阶段的特点，就亚单层膜的表面原子扩散动力学过程和厚膜的生长方式进行讨论。

(1) 亚单层膜的生长过程 前面提到，薄膜生长是一种非平衡状态下的动

力学过程，各种复杂的微观原子扩散行为主导着亚单层生长中薄膜的质量，因此研究和探讨薄膜生长中这些微观的原子扩散机制是很重要的。到目前为止，人们描述生长的微观机制通常都基于所谓的平台 - 台阶 - 扭折（Terrace - Step - Kink, TSK）模型，如图 3-2^[1]所示。它显示了表面上主要的构成：即平台（Terraces），台阶（Steps），和扭折（Kinks）。同时还显示了通常在表面上存在的缺陷、空穴、原子岛等。现在在实验中已经可以利用扫描隧道显微镜（STM）观测到 TSK 模型^[1,2]。

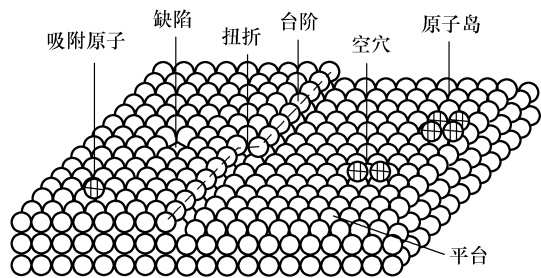


图 3-2 简单立方晶体表面的 TSK 模型

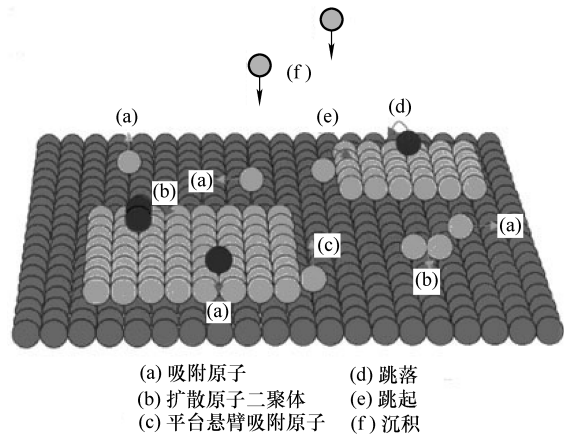


图 3-3 发生在基底表面的不同原子扩散过程

在薄膜生长过程中，原子扩散是一个极为重要的动力学过程，如图 3-3^[3]所示，原子在表面的行为大致可归类如下：

- 1) 原子沉积到基底上（f）。
- 2) 单个原子在基底表面上的扩散（a）。
- 3) 扩散原子与另外一个扩散原子相遇形核（b）。
- 4) 扩散原子被基底上已存在的岛所俘获。
- 5) 岛边缘的原子有一定概率脱离岛（d）。
- 6) 岛边缘的原子与岛保持键合并沿着岛边扩散（c）。
- 7) 直接沉积在岛上的原子克服 Ehrlich - Schwoebel 势垒（即新增原子从台

阶边缘落下的附加势垒) 扩散后再落到基底上 (d)。

8) 沉积在基底上的原子获得能量跳到上原子层 (e)。

9) 沉积原子在岛上形核 (b)。

10) 两个 (dimer) 或多个原子组成的原子团的集体扩散运动 (b)。

正是这些微观原子扩散过程以及它们之间的相互作用, 共同决定了外延生长中薄膜的性质和质量。

在薄膜生长中临界岛的尺寸和岛的尺寸分布是研究人员一直感兴趣的问题。临界岛尺寸是这样定义的: 在形核过程中存在着一个数值, 当一个生长岛所包含的原子数大于这个数值时, 则该岛是稳定的; 而当此岛所包含的原子数量小于或等于该数值时, 该岛是不稳定的。这个数值被称为该生长系统的临界岛尺寸, 通常用 i 来表示。临界岛尺寸的大小受生长材料和实验参量的影响。对不同的材料, 它们对应的原子临界岛尺寸通常是不同的; 而且, 对同一种沉积原子当实验条件不同时, 例如改变衬底温度或沉积速率, 它的临界岛尺寸也会不一样。因此, 在研究亚单层薄膜的形核和生长过程中, 临界岛尺寸是影响薄膜生长的重要参数之一。

实验表明, 参与表面各种原子过程的原子扩散能力可以用表面扩散系数来描述。表面扩散系数与扩散原子的跳跃概率有关, 可以表示为

$$v = v_0 \exp [-E_B/k_B T] \quad (3-1)$$

式中, v_0 是尝试频率; E_B 是能量势垒; k_B 是玻耳兹曼常数; T 是温度。

与临界岛尺寸相关的用来描述原子岛生长的另一个重要参数是岛密度 (单位表面的原子岛数量)。经典的形核理论给出了岛密度与临界岛尺寸 i 的标度关系表达式^[4,5]

$$N = \left(\frac{D}{F}\right)^{-\frac{i}{i+2}} \exp \left[\frac{E_i}{(i+2)k_B T} \right] \quad (3-2)$$

式中, N 是岛的总密度, D 是原子在基底表面上的扩散系数, E_i 是键能, F 是沉积流量。

运用方程 (3-2), 通过实验测量就可以推导出未知的微观参数。比如测量岛密度随沉积流量的变化规律, 可以得到临界岛尺寸大小 i , 测量岛密度随温度的变化规律, 那么由已知的临界岛尺寸 i , 就可以得到扩散势垒 E_B 和尝试频率 v_0 的大小。大量的 Monte Carlo 模拟和实验都已经证实了这样的标度关系的存在^[6-16]。

岛的尺寸分布是指不同尺寸的原子岛在基底表面的分布状况。近年来由于低维纳米结构 (如量子点、量子线) 的广泛应用, 研究人员更注重如何获得尺寸分布均匀, 同时空间分布也均匀的纳米结构, 而对岛的尺寸分布的研究有助于增进对生长中的微观机制的理解, 从而控制生长条件以得到高质量的有序低维纳米结构。随着表面分析技术的不断发展, 扫描隧道显微镜 (STM)、高分辨衍射和散射技术的出现, 人们已经可以有效地探测表面的形貌和生长的微观结构。尤其是利用各种实验技术, 已经可以研究从同质外延体系如 Fe/Fe (100)、Ni/Ni

(100)、Si/Si (100)^[17]、Cu/Cu (100)^[18]，到异质外延体系如 Pb/Cu (100)^[19]、Au/Ru (0001)^[20]、Ag/Si (111)^[21]等各种各样材料在亚单层生长中岛的形貌、密度和尺寸分布情况。另外，大量的理论研究也在探索和理解在不同体系中如何控制亚单层的形核和生长。最近的研究表明^[7-9]，在不可逆生长聚集区域，岛的尺寸分布具有标度行为，并满足下面的表达式

$$N_s = \frac{\theta}{S^2} f(S/s) \quad (3-3)$$

式中， N_s 表示含有 s 个原子的岛的密度； θ 为覆盖率； S 表示岛的平均尺寸大小； f 为岛密度分布的标度函数。

(2) 厚膜的生长 利用蒸发和溅射方法沉积较厚薄膜时，沉积速率一般很快，增加的原子很难有足够的时间扩散到能量低的平衡位置上去，高的沉积速率还使得成核密度很大，因此厚膜具有与亚单层生长不同的特征，多表现为三维岛状生长，同时伴有层状生长和混合生长模式，如图 3-4 所示。

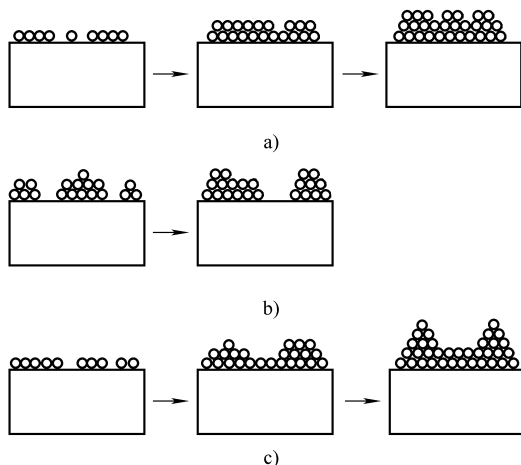


图 3-4 薄膜的三种生长模式

a) 层状生长 b) 岛状生长 c) 层状/岛状混合生长

1) 层状生长 (Frank - Van der Merwe) 模式：当被沉积物质与衬底之间浸润性很好时，被沉积物质的原子便倾向于与衬底原子成键结合。如图 3-4a 所示，薄膜从形核阶段开始即采取二维扩展的模式，薄膜沿衬底表面铺开。薄膜在随后的沉积过程中，一直维持这种层状的生长模式，即原子铺满衬底后继续上述过程，一层层二维生长。

2) 岛状生长 (Volmer - Weber) 模式：当被沉积物质与衬底之间浸润性不好时，被沉积物质的原子便倾向于与自身原子成键结合，而避免与衬底原子键合，从而形成许多三维岛，造成薄膜表面粗糙，如图 3-4b 所示。

3) 混合生长 (Stranski - Krastanov) 模式^[4,22]：在层状/岛状混合生长模式下，最开始的一两个原子层的层状生长之后，生长模式从层状模式转化为岛状模

式,如图 3-4c 所示。导致这种模式转变的物理机理比较复杂,但根本的原因应该归结为薄膜生长过程中各种能量的相互消长。

此外,在薄膜生长中,沉积原子沿着表面的扩散也控制了薄膜在水平方向上的均匀性,而原子的层间转移则决定了薄膜在垂直方向的均匀性。在生长过程中如果沉积原子较容易从上一层生长表面跳到下一层生长表面,便容易采取二维生长模式,从而得到光滑均匀的薄膜;如果沉积原子的层间传输比较困难,原子很容易在已存在的岛上形核生长,则导致三维岛状生长。因此,沉积原子的层间质量传输性质决定了薄膜生长的模式。

综上所述,薄膜生长过程归根到底是一个典型的非平衡随机的原子聚集过程,它集中表现为原子在表面上的沉积、吸附、扩散、成核、生长以及原子岛之间的相互作用、兼并、失稳、退化等一系列复杂过程。在上述各种薄膜生长机制中,开始的时候层状生长的自由能较低,但在其后,岛状生长模式在能量上变得更为有利。然而,要明确区分上述各种原子团的合并机制在薄膜形成过程中的相对重要性是很困难的,这是因为薄膜生长是一个复杂的非平衡状态下的动力学过程,该过程受多种条件的影响。正是在上述机制的综合作用下,原子团之间相互发生合并过程,并逐渐形成了连续的薄膜结构。

2. 薄膜显微结构

在对薄膜生长过程进行介绍之后,下面以非外延式薄膜生长模式为例,讨论薄膜的典型微观结构和缺陷。从这一讨论中,可进一步弄清薄膜微观组织、薄膜缺陷与薄膜沉积动力学各因素之间的密切联系,从而优化薄膜性能,而有关薄膜生长过程动力学对薄膜表面形貌特征的影响将在下一章中通过可视化模拟研究进行详细的介绍。

(1) 薄膜的四种典型微观组织形态 在薄膜沉积的过程中,入射的气相原子首先会被衬底或薄膜表面所吸附。若这些原子具有足够的能量,它们将在衬底或薄膜表面进行一定的扩散,除了可能脱附的部分原子之外,其他的原子将到达薄膜表面的某些低能位置并沉积下来。与此同时,如果衬底的温度足够高,原子还可能在薄膜内部经历一定的扩散过程。因而,原子的沉积过程可细分为三个过程,即气相原子的沉积,表面的扩散以及薄膜内的扩散。由于这些过程均受到相应过程的激活能控制,因此薄膜结构的形成将与沉积时的衬底相对温度 T_s/T_m 以及沉积原子自身的能量密切相关。这里, T_s 为衬底的温度,而 T_m 为沉积物质的熔点。下面以溅射方法制备的薄膜为例,讨论沉积条件对于薄膜微观组织的影响。

如图 3-5a 所示,溅射方法制备的薄膜组织可依沉积条件不同而呈现四种不同的组织形态。实验表明,除了衬底温度因素以外,溅射气压对薄膜结构也有着显著的影响。这是因为,溅射的气压越高,入射到衬底上的粒子受到气体分子的碰撞越频繁,粒子的能量也越低。图 3-5b 综合了衬底相对温度和溅射气压对薄膜微观组织形态的影响。下面对照图 3-5b 分析一下各种薄膜组织形成的条件。

在温度很低、气体压力较高的情况下,入射粒子的能量很低。这种情况下形

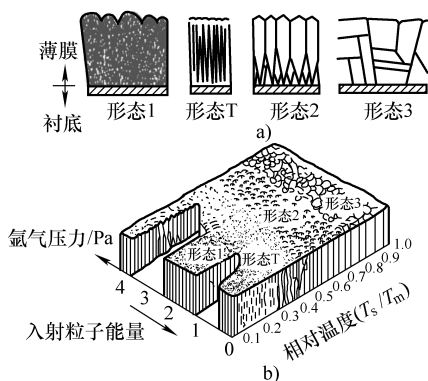


图 3-5 薄膜组织的四种典型断面结构及衬底相对温度 T_s/T_m 和溅射气压对薄膜组织的影响

a) 薄膜组织的四种典型断面结构 b) 衬底相对温度 T_s/T_m 和溅射气压对薄膜组织的影响

成的薄膜具有形态 1 型的微观组织。由于温度低，原子的表面扩散能力有限，沉积到衬底表面的原子即已失去了扩散能力。同时，薄膜形核所需的临界核心尺寸很小，因而在薄膜的表面上，沉积的粒子会不断地形成新的核心。由于以上两个原因，沉积组织呈现一种数十纳米直径的细纤维状的组织形态。纤维内部缺陷密度很高或者就是非晶态的结构；纤维间的结构明显疏松，存在着许多纳米尺寸的孔洞。此种薄膜的强度很低。在金属薄膜的情况下，薄膜的硬度会比较高，而对于陶瓷薄膜而言，其硬度则较低。随着薄膜厚度的增加，细纤维状组织进一步发展成锥状形态，其间夹杂有尺寸更大的孔洞，而薄膜表面则呈现出与之相应的拱形形貌。

形态 T 型的薄膜组织是介于形态 1 和形态 2 之间的过渡型组织。此时，沉积的温度仍然很低，沉积过程中临界核心的尺寸仍然很小。但与形态 1 时的情况相比，原子已具备了一定的表面扩散能力。因此，虽然薄膜组织仍然保持了细纤维状的特征，纤维内部缺陷密度较高，但纤维边界明显地较为致密，纤维间的孔洞以及拱形的表面形貌特征消失。同时，薄膜的强度较形态 1 时显著提高。如图 3-5b 所示，形态 1 组织向形态 T 组织转变时的温度与溅射时的气体压力有关。溅射气压越低，即入射粒子的能量越高，则发生转变的温度越向低温方向移动。这表明，入射粒子能量的提高有抑制形态 1 型组织出现，促进形态 T 型组织出现的作用。产生这种现象的原因在于溅射粒子能量的提高改善了薄膜表面原子的扩散能力，使得纤维边界处的组织出现了明显的致密化倾向。

$T_s/T_m = 0.3 \sim 0.5$ 温度区间的形态 2 型的组织是原子表面扩散进行得较为充分时形成的薄膜组织。此时，原子在薄膜内部的体扩散虽不充分，但原子的表面扩散能力已经很高，已可进行相当距离的扩散。在这种情况下，形成的组织为各个晶粒分别外延而形成的均匀的柱状晶组织，柱状晶的直径随沉积温度的增加而增加。晶粒内部缺陷密度较低，晶粒边界的致密性较好，这使得薄膜具有较高的

强度。同时,各晶粒的表面开始呈现出晶体学平面所特有的形貌。

衬底温度的继续升高 ($T_s/T_m > 0.5$),使得原子的体扩散开始发挥重要作用。此时,在沉积进行的同时,薄膜内将发生再结晶的过程,晶粒开始长大,直至超过薄膜的厚度。薄膜的组织变为经过充分再结晶的粗大等轴晶组织,晶粒内部缺陷密度很低,这即是图 3-5b 中所示的形态 3 型的薄膜组织。在形成形态 2 和形态 3 型组织的情况下,衬底的温度已经较高,因而溅射气压或入射粒子能量对薄膜组织的影响变得比较小了。

蒸发法制备的薄膜与溅射沉积的薄膜的组织相似,也可被相应地划分为上述四种不同的形态。但由于在蒸发法时,入射粒子的能量很低,一般认为其不易形成形态 T 型的薄膜组织。同时,参考图 3-5b 可以理解,与溅射法时的情况相比,蒸发法获得同样形态的组织温度区间也要稍高一些。

在形态 1 和形态 T 型低温薄膜沉积组织的形成过程中,原子的扩散能力不足,因而这两类生长又称为低温抑制型生长。与此相对应,形态 2 型和形态 3 型的生长称为高温热激活型生长。不同的生长条件对薄膜成膜过程中缺陷的形成及分布有着不同的影响,从而进一步影响薄膜结构和特性,因而有必要对薄膜中的主要缺陷类型和晶格常数的变化及其产生的原因进行简要的介绍。

(2) 薄膜的缺陷 所有在块状晶体材料中可能出现的各类晶格缺陷在薄膜中也都可能出现。但是由于薄膜及其成膜过程的特殊性,因而薄膜中缺陷的形成原因和分布等也表现出一定的特殊性,特别是其数量一般都大大超过块状材料。与此同时,薄膜中的晶格常数也与材料块状时的值有较大的差别。

1) 薄膜的点缺陷。晶体中晶格排列出现的缺陷,如果是只涉及单个晶格结点则称为点缺陷。当沉积速率很高、基片温度较低时,到达基片表面的原子来不及完整地排列就被后来的原子层所覆盖,这样就可能在薄膜中产生高浓度的空位缺陷。

点缺陷的典型构型是空位和填隙原子。位于晶格结点处的原子总是在它的平衡位置附近作不停地热振动。在一定温度下,它们的能量虽然有一定值,但由于存在着能量起伏,个别原子在某一时刻所具备的能量完全有可能大到足以克服周围原子对它的束缚而逃离原来位置,于是在原来的地方就出现一个空位形成空位缺陷。逃离原位的原子或跃迁到晶体表面的正常位置,形成 Schottky 缺陷,或会跳进晶格原子之间的间隙里形成 Frenkel 缺陷。这两种缺陷均为本征点缺陷。图 3-6 示出了 Schottky 和 Frenkel 缺陷的形成方式。

当有杂质原子进入晶体时也会形成点缺陷,或者是置换型或者是填隙型,如图 3-7 所示。

点缺陷与其他缺陷不同,这种缺陷不能用电子显微镜直接观测到,因此它的存在不大能引起人们的注意。因为金属材料在急剧冷却时会产生许多缺陷,故在制膜过程中温度的急剧变化必然会在薄膜中产生很多点缺陷。在薄膜中点缺陷约占原子总数的百分之几,每百分之一原子总数的缺陷对电阻率的贡献约为 $(1 \sim 4) \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 。在点缺陷中数量最多的是原子空位。

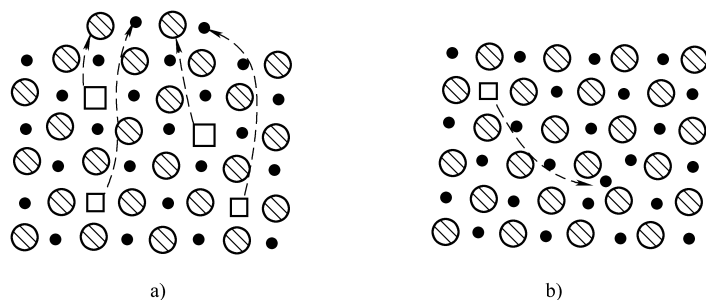


图 3-6 本征点缺陷的形成方式

a) Schottky 缺陷 b) Frenkel 缺陷

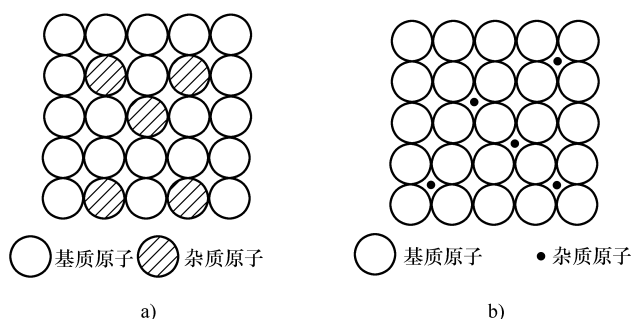


图 3-7 当有杂质原子进入晶体时形成的本质点缺陷

a) 置换型缺陷 b) 填隙型杂质缺陷

薄膜中存在原子空位的效果主要表现在晶体的体积和密度上。一个空位可使晶体体积大约减少一个原子体积的 $1/2$ 。薄膜中空位浓度较高，往往在平衡浓度以上，所以它的密度比块材小，同时空位浓度随扩散时间的增加而减小。

2) 薄膜的位错。位错是晶态薄膜中最普遍存在的一种线性缺陷，是薄膜中最常遇到的缺陷之一，它是晶格结构中一种“线型”的不完整结构，其密度约为 $10^{12} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 。在块状优质晶体中，位错密度大约为 $10^4 \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 。在发生强烈塑性形变的晶体中，其位错密度大约为 $10^{12} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 。

薄膜中的位错大部分从薄膜表面伸向基体表面，并在位错周围产生畸变。引起薄膜位错的原因很多。在薄膜生长过程中，最初阶段基片上的晶核和孤立的小岛形状及结晶取向是随机的。但是在聚结阶段，当两个小岛相遇时，如果它们的位向有轻微差别，在结合处将形成位错。图 3-8 示意地表示相对有一倾转角的两个晶粒（小岛）在长大到相互接触时，在它们中间形成一系列刃型位错。

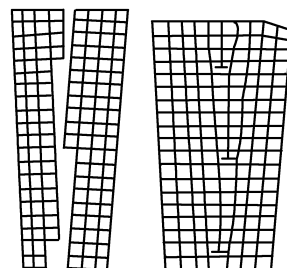


图 3-8 刃型位错形成的倾侧晶界

假如在薄膜生长过程中的小岛聚结阶段，两个以上的小岛同时相遇，为了减小界面上的形变，就会形成一个空洞，而薄膜中的应力将在空洞边缘引起位错。在低温和高速沉积制备的薄膜中，大量过饱和空位可以集聚成空位片，空位片的倒塌就形成了位错环，如图 3-9 所示。

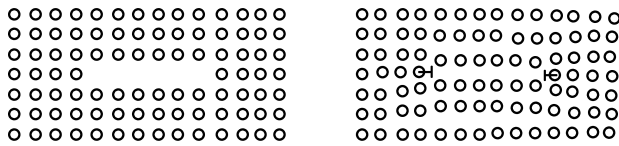


图 3-9 空位片转化成位错环

薄膜与基片的晶格常数不同。失配率 m 较小时，在紧靠基片的薄膜中将产生晶格畸变，如图 3-10a 所示；但当失配率大于 12% 时，薄膜与基片之间的失配将由膜中产生位错来加以调节，如图 3-10b 所示。

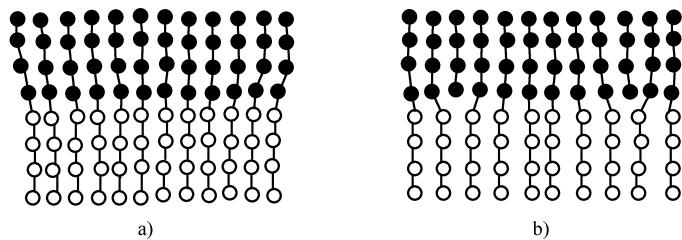


图 3-10 薄膜与基片之间的失配
a) 薄膜中的晶格畸变 b) 薄膜中的位错

含有堆垛层错的小岛聚结时，在连续薄膜中必须有部分位错来连接这些堆垛层错。基片表面的缺陷可能会延伸到薄膜中，但这并非主要因素，因为通常情况下薄膜中的位错密度要比基片表面的位错密度大几个数量级，而且不管基片表面的位错情况如何，薄膜的成核过程总是随机的。只有在基片表面的成核过程受到基片的制约时，基片表面的位错才会向薄膜中延伸。

此外，基片表面的杂质对薄膜中的位错和其他类型的缺陷也有影响。可见，位错的产生与薄膜的生长过程密切相关。

3) 薄膜的晶界与层错。和块状材料相似，薄膜中各晶粒之间由于相对取向的不同，而出现了接触界面，即通常所谓的晶界，因此晶界是把结构相同但位向不同的两个晶粒分隔开来的一个面缺陷。而所谓层错即堆垛层错，则是在薄膜的生长过程中由于晶面的正常堆垛次序遭到破坏而出现的晶格缺陷。

晶界的类型包括小角度晶界、大角度晶界、孪晶界等。无论哪一种晶界，因为晶界上的原子排列都或多或少地偏离开晶体内部原子正常排列的规律性，因而自由能增高，这种晶界单位面积所对应增高的自由能成为晶界能。显然晶界能的来源就是两个晶粒的边界上有许多从晶格的正常位置上移动出来的原子，它们引

起了附近晶体中的畸变。晶界能和表面能一样，可以对外做功，因而它具有自发减小的趋势，这表现为任何晶界面都力求缩小其面积，晶粒内外各部分都尽可能以能量最低的界面相邻接。

对于层错的类型，以面心立方晶体中 $\{111\}$ 面两种基本类型的层错为例，其层错可以表示为：

$$\begin{aligned} &\cdots ABC AC ABC \cdots \\ &\cdots ABC ACBC ABC \cdots \end{aligned}$$

前者相当于从正常堆垛次序中抽掉一层晶面，因而称为抽出型层错；后者相当于在正常堆垛次序中加入一层额外的晶面，因而称为插入型层错。堆垛层错破坏了晶体的完整性，引起晶体能量的升高。与单位面积堆垛层错相联系的能量称为层错能。层错仅仅破坏了原子的次邻近关系，并没有破坏原子的最邻近关系，亦即在层错处只有从连续三层原子的关系才能发现与正常堆垛次序的差别；如果仅仅取出相邻的两层原子来看，就不存在“错误”。因此与最邻近原子关系受到破坏的一般晶界能比较起来，层错能要小得多。

由以上薄膜典型显微结构与缺陷的讨论可知，为了增加薄膜微观结构致密性和稳定性，减少薄膜生长过程中形成的缺陷，可以通过有效控制薄膜沉积动力学参数予以实现。例如，可以采取把制备好的薄膜放置于一定气氛（大气、真空或某种保护气体）的环境中，加热到高于沉积温度的某一适宜温度，并保温一段时间，使薄膜中原子的动能增加，从而获得重新整齐排列的机会，改变薄膜的结晶结构并改善薄膜的性能。

3.2.2 金属材料表面自身纳米化结构层

在金属表面机械加工处理过程中，外加载荷以不同的方向重复地作用于材料的表面，每次接触的瞬间都会在材料表面的局部区域产生一个应力场，使材料发生局部塑性变形。由于应力值随厚度的增加而逐渐减小，因此材料的变形量和晶粒尺寸沿厚度方向呈梯度变化，离开表面的厚度越大，应变越小，晶粒尺寸越大。应变速率为^[23]

$$\dot{\varepsilon} = b\rho\bar{v} = b\rho\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^m \quad (3-4)$$

式中， b 为位错的柏格斯矢量的模； ρ 为可动位错密度； $\bar{v}$ 为位错运动平均速率； τ 为沿滑移面上的切应力； τ_0 为位错以单位速率运动时所需的切应力； m 为位错运动速率应力敏感指数。

厚度越大， ρ 、 τ 越小，因而 $\dot{\varepsilon}$ 也越小，所以 $\dot{\varepsilon}$ 也是沿厚度方向呈梯度分布的。由于应力、应变和应变速率均随厚度的增加而减小，因此在材料上可获得表面为纳米晶、晶粒尺寸沿厚度方向逐渐增大的梯度结构。一般将金属材料表面自身纳米化结构层分为四层：纳米结构表层（晶粒尺寸 $< 100\text{nm}$ ）、细化的亚微晶层（ $100\text{nm} < \text{晶粒尺寸} < 1000\text{nm}$ ）、变形粗化的微晶层、基本没有变化的基体，

如图 3-11^[24] 所示。纳米结构表层、亚微晶层与微晶层的厚度及纳米晶层中纳米晶粒尺寸取决于表面机械加工处理的工艺和参数以及金属自身的结构。

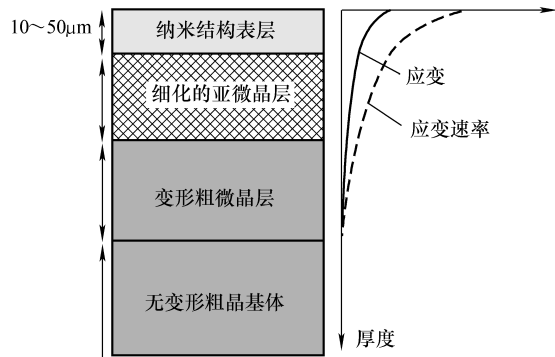


图 3-11 表面自身纳米化结构层的梯度结构示意图

金属材料表面自身纳米化梯度结构反映出金属材料通过塑性变形由粗晶逐渐演变为纳米晶的过程，因此可以通过沿厚度方向的组织观测来揭示纳米化机理^[25,26]。图 3-12 显示了低碳钢、不锈钢及纯钛等几种材料表面自身纳米化后横

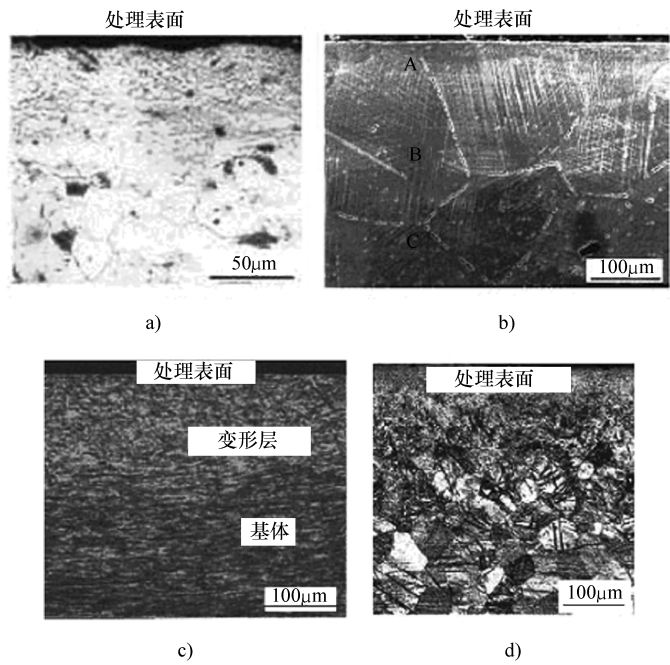


图 3-12 几种材料表面自身纳米化后横截面的显微组织

a) 低碳钢^[27] b) 304 不锈钢^[28]。字母 A、B 及 C 分别表示三向、双向及单向机械孪晶
c) 316L 不锈钢^[29] d) 纯钛^[30]

截面的微观结构情况^[27-30]，可以看出，梯度结构很明显。以经过表面机械加工处理后的低碳钢为例^[27]，由横截面可以看出，低碳钢表面附近发生了强烈的塑性变形，变形量随着厚度的增加而逐渐减小，最大变形厚度可达 $80\mu\text{m}$ ，其中强烈塑性变形主要发生在表面到 $40\mu\text{m}$ 厚度的范围内，在表面发生强烈塑性变形的区域形成了纳米晶粒尺寸平均约为 10nm 且取向呈随机分布的纳米晶层，而在塑性变形不甚强烈的区域形成了亚微晶层，如图 3-12a 所示。不同厚度处的显微结构差别很大，图 3-13^[28] 反映了 304 不锈钢表面自身纳米化后的这种情况。图 3-13a 中主要为平面位错阵列及其交叉形成的网格；图 3-13b 显示了不同孪晶系的交割；图 3-13c 中则是具有亚晶界的细化组织；图 3-13d 形成了纳米尺度、取向随机的等轴晶粒。

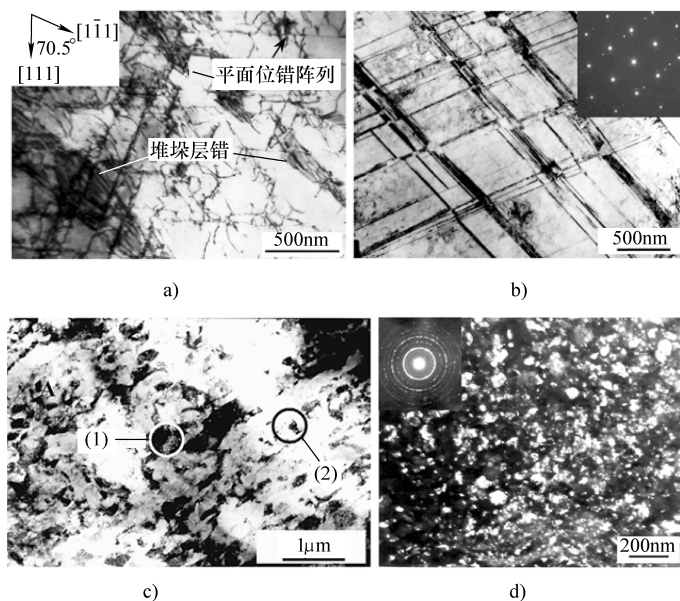


图 3-13 304 不锈钢表面自身纳米化后离表面不同厚度处的显微组织

a) $300\mu\text{m}$ b) $150\mu\text{m}$ c) $30\sim40\mu\text{m}$ 。字母 A 表示该区域形成了纳米尺度的晶粒，相应的选区电子衍射图证明 (1) 中同时存在着纳米尺度的奥氏体和马氏体晶粒，而 (2) 中存在着机械孪晶 d) 表面

表面纳米化是通过塑性变形实现的，所以晶粒尺寸与塑性变形量之间存在着一定的对应关系，研究纳米晶粒尺寸的常规方法之一是 X 射线衍射 (XRD) 法。表 3-1 分别列出了 316L 不锈钢、工业纯铁 (Fe) 和低碳钢 (LCS) 经过超声喷丸 (USP) 和表面机械加工处理 (SMT) 后由 XRD 计算出材料表面的晶粒尺寸^[31]。可以看出，在表面处理的初期，材料表面的晶粒尺寸已减小至纳米量级，随着处理时间的增加，晶粒尺寸变化不大；在同样的超声喷丸工艺条件下，具有 bcc 结构的工业纯铁和低碳钢的晶粒尺寸比较接近，而具有 fcc 结构的 316L 不锈钢的晶粒尺寸略小些，表明材料的结构对纳米化结果有一定的影响；对于同

一种材料而言（如低碳钢），在不同的工艺条件下，材料表面晶粒尺寸相近，不同的工艺参数只是影响纳米结构表层的厚度。晶粒尺寸沿厚度的分布可以通过XRD 得出^[32]，但是当晶粒尺寸大于 100nm 时，计算结果的可信度将显著下降，因此需结合透射电镜（TEM）和扫描电镜（SEM）观测才能获得可靠的结果。此外，对于不同结构的材料来说，纳米化行为存在着一些差异，bcc 结构材料的纳米化主要取决于位错的发展，而 fcc 结构材料的纳米化除了位错外还与孪生和层错密切相关^[33]。有关表面纳米化的微观机制详见第 2 章 2. 4. 1 节及第 5 章 5. 2 节。

表 3-1 由 XRD 计算出材料表面的晶粒尺寸^[31]

USP						SMT	
316L		Fe		LCS		LCS	
时间/s	晶粒尺寸/nm	时间/s	晶粒尺寸/nm	时间/s	晶粒尺寸/nm	时间/s	晶粒尺寸/nm
30	20 ± 4	50	25 ± 3	50	35 ± 4	30	33 ± 4
90	15 ± 4	150	30 ± 3	150	34 ± 3	60	28 ± 3
270	17 ± 3	450	28 ± 4	450	28 ± 3	90	23 ± 3
810	17 ± 4	1250	37 ± 3	1250	30 ± 3	180	27 ± 3

表面纳米化改变了材料表面的组织和结构，这不仅有利于提高材料的表面性能，而且对材料的整体性能也有相当的提高。表面纳米化研究对于纳米结构表层的力学性能及其他性能的广泛研究，如强度、硬度、塑性与超塑性、冲击韧性、弹性模量、疲劳性能、摩擦磨损性能、抗腐蚀性能、扩散性能、稳定性等，将提供重要的理论指导和实用价值。

3. 2. 3 纳米复合薄膜/涂层

纳米复合薄膜/涂层是指两种或两种以上的纳米晶组元和基体组元均匀混合在一起而组成的材料，其中基体可以是纳米晶相，也可以是非晶相。纳米复合薄膜/涂层的一般特征是另外一种匀质材料镶嵌在主体材料中，且其中一种或两种材料有相同的 1 ~ 100nm 特征长度范围。此外，纳米层状结构、由不同材质构成的多层膜及其他不同类型的纳米组元组成的纳米材料也称为纳米复合材料。图 3-14 中给出了纳米颗粒增强复合涂层和纳米多层膜的两个例子^[34]。研究表明，纳米复合薄膜/涂层材料既有高的硬度、强度，同时又具有高的韧性，能实现高硬度、高强度和高韧性的统一。纳米复合薄膜/涂层材料已成为纳米表面工程的重要组成部分。

本节主要介绍和讨论纳米颗粒增强复合薄膜/涂层材料的结构表征。

1. 纳米复合薄膜/涂层中纳米微粒的结构表征

纳米复合薄膜/涂层中纳米微粒的结构表征包括纳米微粒的大小、纳米微粒的分布、纳米微粒的聚集态结构及纳米微粒的作用形态等。

(1) 纳米微粒的大小 纳米复合薄膜/涂层材料中纳米微粒大小的主要影响

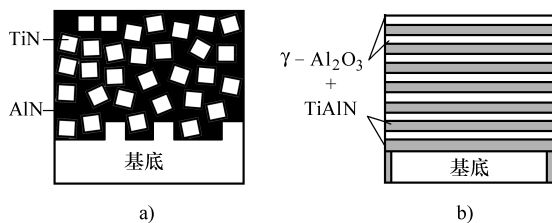


图 3-14 纳米复合涂层微观结构示意图

a) 复合涂层 b) 多层复合薄膜

因素包括纳米微粒一次粒径、纳米微粒的分散能力，以及基体中对纳米微粒产生影响的微环境等。一般讲，聚合物或金属基体中纳米微粒的大小与纳米微粒一次粒径的大小密切相关，一次粒径越小，则基体中的纳米微粒相应越小。但纳米微粒一次粒径的大小并不能决定纳米微粒在基体中的微粒大小。针对基体性质的多样性，使用一些所谓的偶联剂、抑制剂（添加剂）或通过机械研磨作用对纳米微粒表面进行处理，改善纳米微粒在基体中的微环境，通过偶联剂、抑制剂的架桥作用或机械破碎作用将

纳米微粒稳定地分散在聚合物或金属基体中，使纳米微粒尽可能以一次粒径分散在基体中。没有偶联剂、抑制剂的架桥作用或纳米微粒表面的机械复合作用，纳米微粒的分散性受到削弱，纳米微粒趋于增大，容易形成聚集体。以纳米微粒增强聚合物基复合材料为例，聚合物基体中填充的纳米微粒尺寸越小，它们的比表面积越大，微粒的聚集就越严重。因此，所谓的纳米微粒增强聚合物基复合材料有时含有很多松散的纳米微粒簇（图 3-15），而在这些纳米微粒簇中聚合物黏结剂不再起作用，究其原因，认为加入到聚合物基体中的纳米微粒与聚合物基体的润湿性较差。这就意味着具有聚集纳米微粒体的聚合物纳米复合材料，其性能甚至比传统颗粒增强聚合物基复合材料的性能还要恶化。

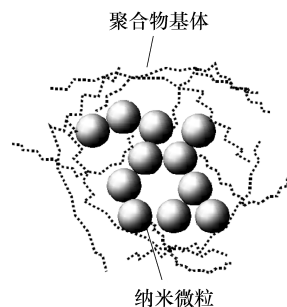


图 3-15 聚合物基体中分散纳米微粒的聚集

(2) 纳米微粒的分布 纳米复合材料分散相粒度分布是纳米复合材料制备中的重要质量控制参数，材料的力学性能很大程度上取决于纳米粒子在基体中的分散质量和二者形成的界面层的状况^[35]。纳米微粒在聚合物或金属基体中的分布与纳米微粒的分散工艺、纳米微粒与基体的亲和性及润湿性等因素有关，纳米材料增强复合材料中分散相在基体中的分散可视为一种不规则随机分散过程。现有纳米粒子改性聚合物或金属基复合材料的研究多侧重于评价已有结果，研究纳米粒子种类、填充含量对力学性能的影响，以及对复合材料微观结构形态定性分析，而对纳米粒子的粒度分布、纳米粒子在基体中的分散状况等微观结构定量分析，以及微观结构与纳米增强复合材料宏观力学性能之间关系的定量分析等研

究较少。有关国内外纳米复合材料尤其是无机纳米粒子填充聚合物复合材料中粒子分散水平的定量描述方法^[36]，主要包括统计方法^[37,38]、分形理论^[39-42]、群子理论^[43]和其他定量描述方法^[44-46]。随着计算机图形技术的发展，纳米复合材料的微观结构可以用数字图像处理和数学方法结合进行定量表征。

统计方法是指由计算机对显微照片进行边缘识别等处理，计算出每个颗粒的投影面积、周长以及体积分数等参数，再统计出所设定的粒径区间的颗粒的数量，就可以得到粒度分布。由于这种方法单次所测到的颗粒个数较少，对同一个样品可以通过更换视场的方法进行多次测量来提高测试结果的真实性。王传洋^[37]运用 Matlab 和图像处理技术分析聚丙烯/蒙脱土 (PP/MMT) 纳米复合材料初级结构的透射电镜 (TEM) 照片，统计出 MMT 片层在 PP 基体中的微观结构形态和尺寸分布。这为分析和建立 MMT 片层在聚合物基体中的分散机理及其物理和数学模型提供了依据。孙坚^[38]对聚苯乙烯/碳酸钙复合材料的 TEM 照片用图像分析软件处理后统计出纳米碳酸钙在聚苯乙烯的粒径分布，表明纳米碳酸钙在聚苯乙烯中的分布属于对数正态分布。

分形是描述无规（无序）而具有自相似性的体系结构特性的一种理论^[39]，分为线性分形结构和非线性分形结构两大类。线性分形结构在一定尺度范围内具有自相似性和标度不变性，没有特征长度，常用分形维数来定量地表征。分形维数又称为分数维数简称为分维，其变化是连续的，定量地描述分形结构的自相似程度、不规则程度或破碎程度，它又可分为有规分形和无规分形。非线性分形可以分为自仿射分形、自反演分形和非平方分形，对结构的描述用多重维数来表征。分形揭示了一大类无规体系的内在规律性标度的不变性，这在纳米复合材料体系中是普遍存在的，与纳米复合材料通常是在远离热力学平衡态的非线性过程中的形成有关，可以用相关函数来区分分形结构和真正的无序结构。在研究实际纳米复合体系微观结构时，主要把分形维数作为衡量填充粒子在基体中分散效果的参数，分形维数越小，纳米粒子的分布越均匀，而测量填充粒子分形维数可以通过显微检测及图像处理与分形相结合的方法来实现，进而表征填充粒子在基体中的分散质量。但仅用一个分形维数来描述其复杂的结构常常是不够的，要引入多重分形。在材料具有分形形态时，通常的纳米复合体系是非线性材料分散在线性基体或非线性基体中，通过控制体积分数和形态来调节其非线性响应^[47]。进一步则考虑纳米粒子的量子尺寸效应、粒子的形状及取向、粒子表面保护层的吸收、粒子团聚等因素的影响。聂鹏等^[40]基于分形理论提出了一种纳米复合材料分散相粒度分布评价方法。该方法首先建立了分散相粒度分布模型，然后将纳米复合材料 TEM 图像二值化后与平行线阵列叠加，再提取纳米复合材料 TEM 图像中分散相颗粒图像与平行线交叠的信息，经过处理得到分散相的粒度分布参数，并评价分散相的粒度分布。Liang^[41]应用扫描电镜 (SEM) 观察了纳米碳酸钙粒子在 PP 基体中的分散形态，并用根据分形理论中的砂盒法建立无机纳米粒子在聚合物基体中分散的分形模型，对其分散效果进行了初步的评估。结果表明，当分形维数小于 1.5 时，纳米碳酸钙粒子的分散较均匀。Eric 等^[42]利用了一种改

进的分形方法来描述硅粒子在硅树脂聚合物中分布情况,这种模型可以预测粒子的分布密度,为开发期望得到的新型复合材料提供基础。

在高分子材料领域里,量子统计理论是比较行之有效的表征粒子粒径分布、建立粒径分布与宏观力学性能之间内在联系的系统理论。量子统计理论首先提出了利用大小粒子分布的倾向度来描述粒子的粒径分布和均匀性分布,再通过统计方法统计计算出这两个参数,从而达到定量描述聚合物复合材料微观结构的目的。金日光^[43]用图像仪测试了材料的晶粒粒径和孔径分布,并在此基础上,运用量子统计理论,建立了晶粒和孔径的量子分布函数。他发现函数中的参数与材料的性能有密切关系,证明了体系中的晶粒和孔径是影响材料力学性能的重要因素,并提出了材料结构的物理模型。

对于纳米粒子填充聚合物复合材料微观结构的显微图像的处理,一般的研究对象是二维图像,因此只能从图像中得到颗粒的二维特征,即截面的投影特征。对于一些结构分析,二维特征是不够的,可以通过对连续微切片技术得到的图像进行处理,再通过三维重构(X光相衬成像、TEM或近红外光谱图片)得到粒子分散的三维图形,这样可以更形象地看到纳米粒子在基体中的分散效果。分散效果的定量评价也可以从立体模型中提取出影响材料性能的几个特征参数(如粒子粒度参数、分布均匀程度参数等)来表征。其中,粒度参数的评价可以通过计算粒子的体积分数来达到定量描述的目的,而分布均匀程度参数可以通过统计相邻分散颗粒间距离的分布状况来定量描述^[44-46]。随着计算机图形技术的发展,从三维微观结构重构角度对纳米复合材料微观结构进行定量表征将成为主要研究趋势。

(3) 纳米微粒的聚集态结构 纳米微粒的聚集结构描述的是纳米微粒在基体中的分散形态,它与纳米微粒本身的亲和性、基体性能、纳米微粒的分散工艺、复合材料的加工工艺和复合方式以及纳米微粒与基体间的相互作用等因素有关。在聚合物或金属基体中,纳米微粒可以是有序分布,也可以是无序分布。一般而言,纳米微粒的聚集态是团聚的微粒,而且是无序分布的,团聚体的大小总是大于纳米微粒的一次粒径。对增强增韧的体系来讲,纳米粒子的聚集体越小越好,增强增韧效果明显;纳米粒子聚集体大于一定尺寸时会使复合体系失去增强增韧的意义。对于制备好的复合体系,可以进行后处理,如加热使粒子迁移、聚集和生长,从而调整粒子的聚集结构。

作为对传统材料改性的纳米微粒一般属于金属或非金属氧化物、含氧酸无机盐等,不像金属纳米微粒那样是规整的球形结构,常常具有结构性、表面粗糙度等影响因素。在聚合物或金属基体中呈无序状态,对复合材料的影响主要体现在纳米微粒的聚集态结构,而聚集态结构又与纳米微粒的结构性和表面缺陷有关系。纳米微粒的结构性,即形状因素是影响其增强增韧的重要因素。结构性高的纳米微粒,其聚集态结构复杂,易形成内部空隙,当与基体材料混合后,形成的吸留成分较多。纳米微粒在形成过程中,结晶或聚结方式、速度不同,造成纳米微粒表面有一定的粗糙度或者称为表面缺陷,纳米微粒的表面缺陷对纳米粒子的

增强增韧性能有积极的影响。当纳米微粒的粒径相同时, 纳米微粒的表面缺陷越大, 纳米微粒与基体的相互作用力越强, 同时纳米微粒彼此间的结合力越强, 而且纳米微粒间的作用力比纳米微粒与基体之间的结合力强, 因而纳米微粒的表面粗糙度更易造成纳米微粒的团聚, 形成纳米微粒的大聚集态结构。

2. 纳米复合涂层中基体的结构特征

基体结构特征主要表现在复合涂层材料中基体本身的结构、基体与纳米粒子的相互关系等, 对复合涂层材料的性质有明显的影响。对于聚合物基纳米复合涂层材料而言, 聚合物结构特征包括聚合物结构的规整性, 聚合物的链段分布, 聚合物链与纳米粒子的相互关系等; 对于金属基纳米复合涂层材料而言, 金属基体结构特征则包括金属基体的晶粒取向、晶粒形貌与晶型结构, 金属晶体中的缺陷(如空穴、位错)以及纳米粒子对金属基体的各种强化作用(固溶强化、弥散强化、晶界强化)等; 对于陶瓷基纳米复合涂层而言, 陶瓷基体结构特征主要包括纳米陶瓷颗粒大小、数量、间距及陶瓷基体的致密性等。

总的说来, 基体结构的短程有序有利于复合材料性质的体现, 短程无序则无法使复合材料表现出应有的性质。此外, 纳米微粒与基体之间的相互作用也对纳米复合涂层材料的性能有很大的影响, 二者之间的相互作用大小主要取决于两相间的间距。有研究显示^[48], 纳米微粒大约为 100nm 的球形结构, 与聚合物基体的连接带大约为 0.4 ~ 6.6nm, 紧密的连接带厚度为 0.4 ~ 1.3nm, 松弛的连接带厚度为 3.0 ~ 6.6nm, 连接带是两相物质彼此的浓度梯度渐变区。填充的纳米微粒彼此间不是孤立的, 而是存在着桥架带, 其长度大约为 22 ~ 25nm, 这样就保证了纳米粒子的协调作用, 对增强复合材料的强度和韧性有了微观结构上的保证。另有研究表明^[49], 超音速火焰喷涂传统的 WC - Co 复合涂层及纳米 WC - Co 复合涂层时, 传统及纳米复合涂层中 WC 颗粒大小分别约为 2 ~ 5 μm 和 70 ~ 250nm, 但传统 WC - Co 涂层和纳米 WC - Co 涂层的显微结构尺度、增强相大小与所占比例以及涂层的力学性能有显著的差异, 后者具有更微细、数量更多、间距更小的 WC 颗粒增强相, 因而表现出更好的综合性能。

3.3 纳米表面及涂覆层的表征技术

纳米表面及涂覆层材料尤其是纳米复合涂层材料的化学组成及其结构是决定其性能和应用的关键因素, 因此在纳米尺度上对涂层材料的表征显得非常重要。纳米涂层材料的表征技术可分为结构表征和性能表征两个方面。结构表征主要指涂层体系纳米相结构形态的表征, 包括粒子初级结构和聚集态结构(纳米粒子自身的结构特征、粒子的形状、粒子的尺寸及其分布、粒间距分布等)以及纳米粒子之间或粒子与基体之间以及涂层与母体之间的界面结构和作用; 性能表征是对涂层体系性能的描述。只有在准确地表征和认识纳米材料的各种精细结构的基础上, 才能实现涂层体系尤其是复合涂层体系结构的有效控制, 从而可按性能要求、设计, 合成纳米涂层材料。

表征纳米涂层结构的方法很多,常用的方法包括各种显微镜,如扫描电子显微镜、透射电子显微镜、扫描隧道显微镜、原子力显微镜等,各种衍射技术如X射线衍射和电子衍射技术等,以及光谱技术如红外光谱和拉曼光谱技术等。本节主要讲述纳米表面及涂覆层结构的几种典型表征方法。

3.3.1 X射线衍射技术(XRD)

X射线衍射技术是鉴定物质晶相的有效手段,包括广角X射线衍射(Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD)和小角X射线散射(Small Angle X-ray Scattering, SAXS)。WAXD可用于确定纳米单元的结构参数,以及是否存在结构畸变等;对广角X射线衍射谱进行径向分布函数处理,还能获得纳米粒子或基体近邻原子排布的变化情况。SAXS现象起源于材料内部纳米尺度(1~100nm)的电子密度不均匀性。通过对SAXS实验数据的理论解析,可以获得关于材料微结构的信息。到目前为止,SAXS技术已被成功地应用于材料微结构表征的若干方面,例如相间界面层厚度的确定^[50],散射体尺度及分布的计算^[51],以及散射体分形特征的分析^[52]等。SAXS技术可用于测定纳米粒子的粒径分布、体积分数和粒子/基体界面面积,且粒子排布造成的干涉效应也能在曲线上反映出来,还可以给出纳米晶的晶型和晶体形态的表征数据。利用XRD图,结合Debye-Scherrer公式,由衍射峰的半高宽计算对应晶面方向上的平均粒径。通过与透射电子显微镜(TEM)测定结果的相互比较,可使不同途径的表征结果相互印证,增加对纳米粒子大小认识的准确程度。

X射线衍射技术还可用于晶体结构的分析。对于简单的晶体结构,根据衍射图可确定晶胞中的原子位置、晶胞参数以及晶胞中的原子数等。高分辨X射线衍射技术用于晶体结构的研究,可得到比普通X射线衍射技术更可靠的结构信息以及获取有关单晶胞内相关物质的元素组成比、尺寸、离子间距与键长等纳米材料的精细结构方面的数据和信息。

X射线衍射的本质是晶体中原子相干散射波叠加的结果。图3-16显示了X射线管及X射线产生的基本原理。在抽真空的玻璃管的一端有阴极,通电加热后产生的电子经聚焦和加速,打到阳极上,把阳极材料的内层电子轰击出来。

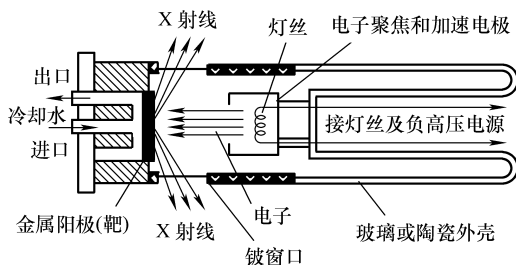


图3-16 X射线管及X射线产生原理

当较高能态的电子去填补这些电子空位时,就形成了X射线。它从铍窗口射出,射到晶体试样上,晶体的每个原子或离子就成为一个小散射波的中心。由于结构分析用的X射线波长与晶体中原子间距是同一数量级以及晶体内质点排列的周期性,使这些小散射波互相干涉而产生衍射现象。衍射现象发生的条件即布拉格公式

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3-5)$$

式中， λ 为入射的 X 射线的波长； d 为相应晶体学晶面的面间距； θ 为入射 X 射线与相应晶面的夹角，如图 3-17 所示； n 为任意自然数。

式 (3-5) 表明：当晶面与 X 射线之间满足上述几何关系时，X 射线的衍射强度将相互加强，因此采取收集入射和衍射 X 射线的角度信息及强度分布的方法，可以获得晶体点阵类型、点阵常数、晶体取向、缺陷和应力等一系列有关材料结构信息。

在研究纳米材料微结构方面，过去经常使用金属材料中晶粒大小和微观应变的 X 射线衍射线形分析方法，而近年来发展和建立了分离微晶 - 微应变、微晶 - 层错、微应变 - 层错二重宽化效应和分离微晶 - 微应力 - 层错三重宽化效应的一般理论和计算方法^[53-56]。这些方法能用于评价和研究纳米材料及其在使用过程中微结构的变化，从而把材料性能与微结构参数联系起来，建立性能与结构之间的关系，并已获得不少有益结果。

3.3.2 电子显微技术

1. 扫描电子显微技术 (Scanning Electron Microscope, SEM)

SEM 是在 20 世纪 30 年代发明的一种扫描电子显微镜基础上发展起来的技术，其分辨率小于 6nm。SEM 的放大倍数从数倍到 20 万倍连续可调，其成像立体感强、视场大，主要用于观察纳米粒子的形貌，纳米粒子在基体中的聚集大小及分布等，常用于复合材料中的纳米相粒子的聚集状态的观测，反映聚集态的纳米粒子的大小。一般 SEM 只能提供亚微米的聚集粒子大小及形貌的信息。由于 SEM 观察样品区域的局限性，因此不能反映出整批材料的粒度分布情况。此外，通过和其他分析仪器相结合，目前的扫描电子显微镜不仅可以分析形貌，还可以分析微区成分和晶体结构等多种微观组织结构信息，是目前纳米材料结构研究的最直接手段之一。

扫描电子显微镜是利用聚焦电子束在试样表面扫描时激发的各种电子信号来调制成像的。当高能电子束轰击样品表面时，由于入射电子束与样品间的相互作用，99% 以上的入射电子能量将转变成热能，其余约 1% 的

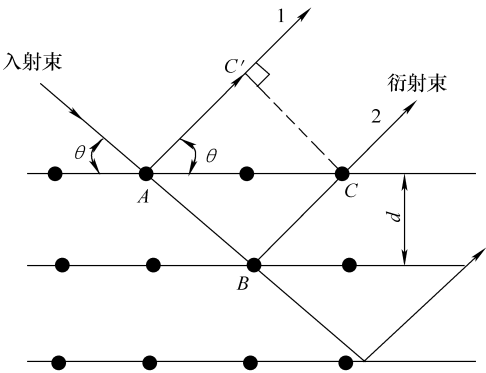


图 3-17 布拉格条件示意图

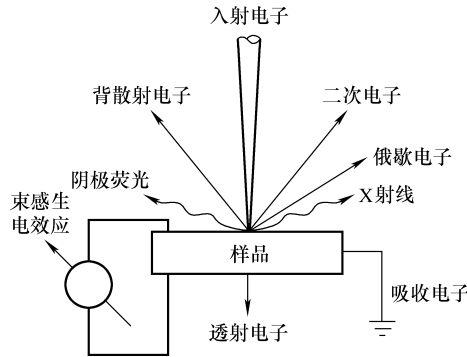


图 3-18 电子束与固体样品表面作用时的物理现象

入射电子能量，将从样品中激发出各种有用的信息，如图 3-18 及表 3-2 所示。

表 3-2 电子与样品相互作用所产生的主要电子信号特征及用途

电子与样品相互作用产生的主要电子信号	特征及用途
透射电子	直接透射电子，以及弹性或非弹性散射的透射电子，用于透射电镜（TEM）的成像和衍射
二次电子	二次电子是被入射电子轰击出来并离开样品表面的核外电子，它来自于距样品表面 5 ~ 10nm 深度范围，能量为 0 ~ 50eV。二次电子对样品表面形貌十分敏感，产额与原子序数之间没有明显的依赖关系，因此，最适用于表面形貌分析
特征 X 射线	样品中原子受入射电子激发后，在能级跃迁过程中直接释放的具有特征能量和波长的一种电磁波辐射，即特征 X 射线，其发射深度可达几个微米范围。特征 X 射线可用于微区元素分析
俄歇（Auger）电子	入射电子把外层电子打进内层，原子被激发后为释放能量而电离出的次外层电子，称为俄歇电子。主要用于轻元素和超轻元素（除 H 和 He）的分析，称为俄歇电子能谱仪
背散射电子	背散射电子是指被固体样品原子反弹回来的一部分入射电子，它来自样品表层几百纳米的深度范围，其能量很高，弹性背散射电子能量近似于入射电子能量。背散射电子产额随原子序数的增加而增加，不仅能用作形貌分析，也可用来显示原子序数衬度，定性地用作成分分析
阴极荧光	入射电子使试样的原子内电子发生电离，高能级的电子向低能级跃迁时发出的光波波长较长（在可见光或紫外区），称为阴极荧光，可用作光谱分析，但它通常非常微弱

图 3-19 和图 3-20 分别为扫描电子显微镜的构造和成像原理示意图。扫描电子显微镜一般由电子光学系统，信号收集、处理、图像显示和记录系统，真空系统三个基本部分构成。在扫描电子显微镜中，电子枪发射出来的电子束，经 2 ~ 3 个电磁透镜聚焦后，成为直径为几个纳米的电子束。末级透镜上部的扫描线圈能使电子束在试样表面上做光栅状扫描。试样在电子束作用下，激发出各种信号，信号的强度取决于试样表面的形貌、受激区域的成分和晶体取向。设在试样附近的探测器把激发出的电子信号接收下来，经信号处理放大系统后，输送到显像管栅极以调制显像管的亮度，显像

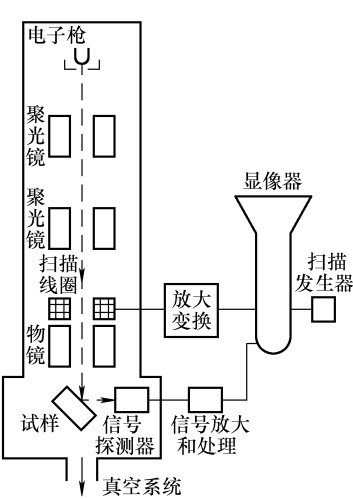


图 3-19 扫描电子显微镜的构造

管上各点的亮度是由试样上各点激发出来的电子信号强度来调制的,即由试样表面上任一点所收集的信号强度与显像管屏上相应点亮度之间是一一对应的。因此,试样各点状态不同,显像管各点相应的亮度也必定不同,由此得到的像一定是试样状态的反映。扫描电子显微镜就是这样采用逐点成像的方法,把样品表面不同的特征,按顺序、成比例地转换为视频信号,完成一帧图像,从而在荧光屏上观察到样品的各种特征图像。

扫描电子显微镜除了可以提供纳米材料及薄膜样品的二次电子和背反射电子形貌图像,以及利用所产生的其他信号通过 X 射线能谱仪进行微区成分分析和利用晶体中的通道效应进行晶体结构分析外,还可用于研究纳米材料尤其是纳米复合材料体系的形态结构、界面状况、损伤机制及材料性能预测等方面的研究^[57-59]。

2. 透射电子显微技术 (Transmission Electron Microscope, TEM)

透射电子显微技术是以波长很短的电子束做照射源、用电磁透镜聚焦成像的一种具有分辨力大约为 1nm 左右的高分辨本领、高放大倍数的电子光学分析技术。TEM 的明、暗场像可以直观地得到材料表面纳米层厚度、纳米材料结晶情况与晶粒尺寸、界面结构等大量微结构信息,还可用于观察纳米粒子的形貌、分散情况及测量和评估纳米粒子的粒径;对纳米粉体的观测,TEM 得到的结果往往是粉体直观的聚集态结构,也有初级结构;TEM 与图像处理技术相结合,能够定量确定纳米粒子的形状、尺寸及其分布和粒子间距以及分形维数。高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 的分辨率可小于 0.1nm,因而可以直接观察到材料的晶格排列、位错、界面和晶界的原子排列情况以及单个纳米粒子的分布状况。若辅以选区电子衍射图像 (SADP) 和电子探针 X 射线显微分析 (EPMA)、电子能量损失谱 (EELS),还可以对微区内的晶粒位向关系以及晶粒和界面的成分进行定量分析。透射电子显微镜是纳米材料微结构分析研究中最重要的手段之一。

透射电子显微镜由电子光学系统、控制系统和真空系统三部分构成。其中,电子光学系统,即通常称的镜筒,是 TEM 的核心部分。该系统由照射、成像和观察记录系统构成。除了以上三个系统外,TEM 的整个电子通道必须置于真空系统之内。透射电子显微镜的结构及其工作原理如图 3-21 所示。由电子枪发射出来的电子在阳极加速电压的加速下,经 2~3 个磁透镜聚光镜会聚为电子束照射在样品上。由于电子的穿透能力弱,样品必须很薄,对电子束呈透明状,其厚度决定于样品成分、加速电压等,一般 50~500nm。穿过样品并携带了样品本身

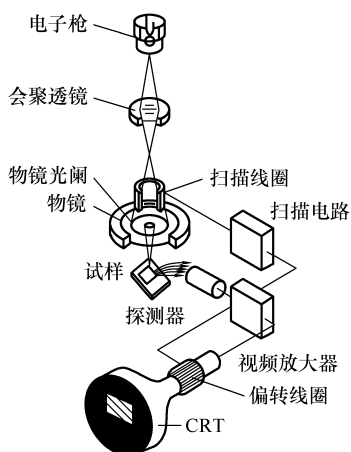


图 3-20 扫描电子显微镜成像原理示意图

结构信息的电子经物镜、中间镜、投影镜等多级聚焦放大，最终投影于荧光屏上形成图像。透射电子显微镜的两个基本功能即是观察电子衍射衬度像和做电子衍射。

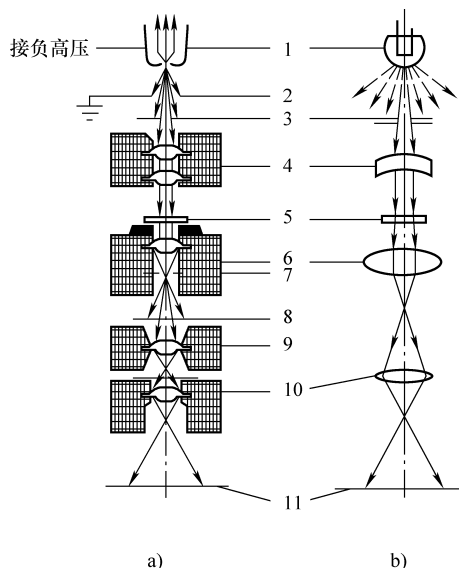


图 3-21 透射电子显微镜的结构及其工作原理

a) 透射电子显微镜 b) 透射光学显微镜

1—照射源 2—阳极 3—光阑 4—聚光镜 5—样品 6—物镜 7—物镜光阑 8—选区光阑
9—中间镜 10—投影镜 11—荧光屏或照相底片

透射电子显微镜中产生衬度的主要原因是试样不同部位与入射电子束作用后产生的振幅差和相位差，与此相应的衬度分别称为振幅衬度和相位衬度。振幅衬度又分为两种类型：质厚衬度和衍射衬度，它们分别是非晶样品和晶体样品衬度的来源。由于试样原子序数或厚度的差异而形成的衬度称为质厚衬度，由于衍射束强度差异而形成的衬度称为衍射衬度，而相位衬度则是透射电子束与各级衍射束之间相互干涉形成的衬度，它是能观察结构像、原子像的高分辨电子显微镜图像的衬度原理。

在透射电子显微镜中用得最多的电子衍射是选区电子衍射，即用衍射光阑选择一个区域，对其做电子衍射。选区衍射可把晶体试样的微区形貌与结构对照地进行研究。电子衍射花样有三类（图 3-22）。单晶体的衍射花样是由规则排列的许多阵点组成，多晶体的衍射花样是由一系列不同半径的同心圆环组成，而非晶体的衍射花样只有一个漫散的中心斑点。根据谱的形状，很容易确定所观察的区域是单晶体，还是多晶体，或是非晶体。对于单晶谱和多晶谱，可以对衍射花样进行标定，以决定晶体的结构，或确定已知晶体的位向等，也可从衍射花样求出晶面距及某些晶面的夹角。

目前，透射电子显微技术在纳米材料中的应用研究，多表现在研究纳米材料

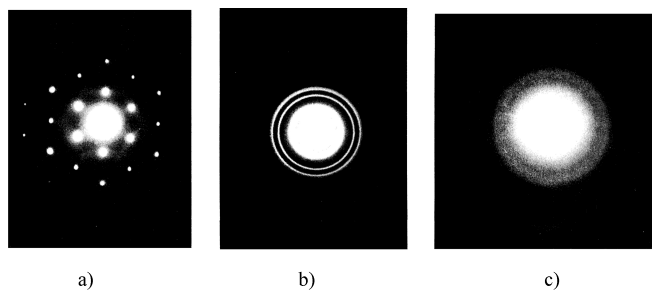


图 3-22 电子衍射花样
a) 单晶体 b) 多晶体 c) 非晶体

中纳米晶粒/纳米管形貌、尺度、取向与界面结构，以及纳米多层膜与纳米多孔材料的性能异常效应与其微结构的关系等方面。例如 Monticelli 等^[60]对纳米黏土增强 PA6 聚合物基复合材料的纳米复合材料体系进行了 TEM 表征，发现经过电子束的辐照，单个黏土层片均匀地分布在聚合物基体中，表明形成了层片状纳米复合材料。而且，随着辐照时间的延长，这些层片状硅酸盐发生脱落，但纳米复合材料的层片状结构仍清晰可见，说明只有在合适的曝光时间和加速电压等实验条件下，才能防止层状黏土发生分解，从而获得纳米黏土均匀增强的聚合物插层纳米复合材料。姚寿山等^[61]认为 AlN/VN 纳米多层膜在其双层厚度为几纳米时，会产生硬度和弹性模量异常升高的超硬效应。采用透射电子显微镜对 AlN/VN 纳米多层膜的分析发现，多层膜的超硬效应与其微结构有重要关系。

3.3.3 探针显微技术（Scanning Probe Microscopes, SPM）

与电子显微技术不同的是，探针显微是以一个微小的探针来“探索”微观世界，当微小的探针接近样品时，针尖受到力的作用而使与之相连的部件发生偏转或振幅改变。这种变化经检测系统检测后转变成电信号传递给反馈系统和成像系统，记录扫描过程中一系列探针变化从而获得样品表面信息的图像。高分辨率的探针显微技术有：扫描隧道显微技术（Scanning Tunneling Microscope, STM）、原子力显微技术（Atomic Force Microscope, AFM）、磁力显微技术（Magnetic Force Microscope, MFM）等。它们在探测表面或界面在纳米尺度上表现出的物理、化学及力学性质方面将发挥越来越重要的作用。这里主要介绍扫描隧道显微技术和原子力显微技术。

1. 扫描隧道显微技术（STM）

1982 年，国际商业机器公司苏黎世实验室的葛·宾尼（Gerd Binnig）博士和海·罗雷尔（Heinrich Rohrer）博士及其同事们共同研制成功了世界第一台扫描隧道显微镜 STM。它的问世，使人们第一次能够实时地观察到原子在物质表面的排列状态和与表面电子行为有关的物理化学性质，对表面科学、纳米材料科学、生命科学和微电子技术的研究有着重大的意义和广阔的应用背景。扫描隧道显微镜的发明，开创了一个利用多种微探针针对不同环境、不同介质下的各种样品进行纳米级甚至原子级分辨的时代。

STM 通常被认为是测量表面原子结构的表面分析工具。与其他表面分析技术相比, STM 具有许多优点。由于具有原子级分辨率, 平行和垂直于表面方向的分辨率可分别高达 0.1nm 和 0.01nm , 即可分辨出单个原子。STM 可以得到单原子层表面的局部结构, 可以直接观察到局部的表面缺陷、表面重构、表面吸附的形态和位置, 以及由吸附体引起的表面重构等。在获得样品表面形貌的同时, 也可得到扫描隧道谱, 可用于研究表面的电子结构等。STM 可实时地得到在实空间中表面的三维图像, 可用于研究具有周期性或不具备周期性的表面结构, 非常有利于对表面反应、扩散等动态过程的研究。STM 图像不仅包括材料表面的形貌信息, 而且包含样品表面电子态密度信息, STM 可以解析每一种导电的固体表面在原子尺度上的局域电子结构, 因而可以获得局域原子结构。STM 还具有在不同环境下成像的能力, 其分辨率能达到原子级, 且对样品无损伤, 可以用来进行过程(如氧化腐蚀、成型过程等)的观察。然而它只限于直接观测导体或半导体的表面结构, 对于非导体材料须在其表面覆盖一层导电膜, 导电膜的存在往往掩盖了表面的结构细节, 而使 STM 失去了能在原子尺度上研究表面结构这一优势。

为了能更好地理解扫描隧道显微镜的工作原理, 在此先对隧道效应做简要的说明。对于经典物理学来说, 如图 3-23 所示, 当两块金属或半导体、超导体之间存在极薄的势垒, 势垒的高度为 V_0 , 宽度为 a , 且处在左边金属(区域 I)中一个粒子的能量 E 低于前方势垒的高度 V_0 即区域 II 中的势能值时, 它不可能越过此势垒, 即透射系数等于零, 粒子将完全被弹回。而按照量子力学的计算, 在一般情况下, 其透射系数不等于零, 也就是说, 粒子可以穿过比它能量更高的势垒而形成隧道电流, 这个现象称为隧道效应。隧道效应是由于粒子的波动性而引起的, 只有在一定的条件下, 隧道效应才会显著。随着两极间势垒厚度 a 的增加, 透射系数呈指数衰减, 所以一般看不到粒子穿透势垒的隧道效应。

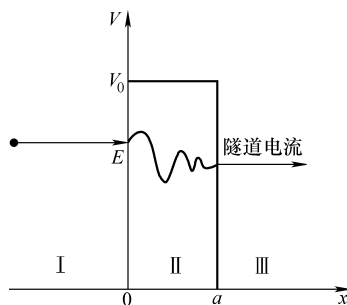


图 3-23 量子力学中的隧道效应

如图 3-24 所示, 扫描隧道显微镜 (STM) 的基本原理, 就是利用量子理论中的隧道效应, 将原子线度的极细探针和被研究物质的表面作为两个电极, 当样品与针尖的距离非常接近时 (通常小于 1nm), 在外加电场的作用下, 电子会穿越两个电极之间的势垒流向另一个电极, 即产生隧道效应。

隧道电流 I 是电子波函数重叠的量度, 与针尖和样品之间距离 S 以及平均功函数 Φ 有关

$$I \propto V_b \exp(-A\Phi^{\frac{1}{2}}S) \quad (3-6)$$

式中, V_b 是加在针尖和样品之间的偏置电压。

平均功函数 Φ 为

$$\Phi = \frac{1}{2} (\Phi_1 + \Phi_2) \tag{3-7}$$

式中， Φ_1 和 Φ_2 分别为针尖和样品的功函数； A 为常数，在真空条件下约等于 1。

由隧道电流强度表达式可知，隧道电流强度对针尖和样品之间的距离有着指数依赖关系，隧道电流的强度对针尖与样品表面之间的距离非常敏感，如果距离减小 0.1nm，隧道电流将增加一个数量级，因此利用电子线路控制隧道电流的恒定，并用压电陶瓷材料控制针尖在样品表面的扫描，则探针在垂直于样品方向上高低的变化就反映出了样品表面的起伏，将针尖在样品表面扫描运动时的轨迹直接在荧光屏幕或纪录纸上显示出来，就得到了样品表面电子态密度的分布或原子排列的情况。这样就很好地解释了隧道探针为什么一般采用直径小于 1mm 的细金属丝，如钨丝、铂 - 铱丝等，且被观测样品应具有一定的导电性等原因。

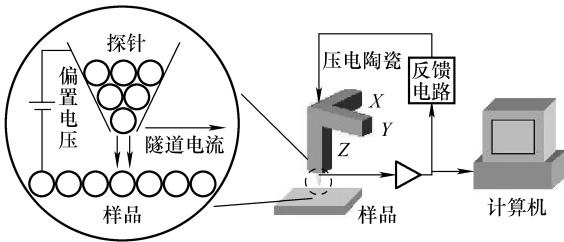


图 3-24 STM 组成及其工作原理图

根据样品表面光滑程度不同，STM 通常采取两种工作模式扫描：恒流扫描与恒高扫描，如图 3-25 所示。扫描样品时如果隧道电流保持不变，调节探针的高度，通过反馈系统控制间距电压，使探针随样品表面的高低起伏而上下移动，并记录压电陶瓷块组成的三脚架在 Z 方向的变形而得到样品表面形貌，把这种操作称为恒流模式；相应地，当针尖与样品间距保持不变，平移探针进行扫描，样品表面每点上的电流值就被记录，从而可以直接得到隧道电流随样品表面起伏的变化，此模式为恒高模式。每种模式都有它自己的优势，恒流模式是最普通的一种，它可以复制表面粗糙样品的表面图像；而恒高模式主要用来研究表面光滑样品的电特性。对于这两种模式，图像都是灰色图片，亮点对应高电流值或样品上的“山峰”，而暗点则表示低电流或“山谷”。

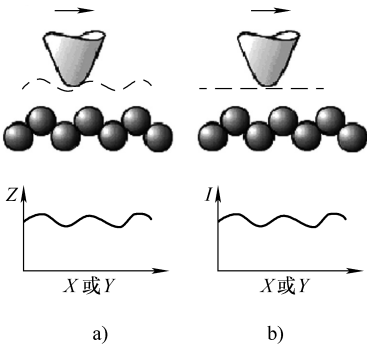


图 3-25 STM 成像工作模式
a) 恒电流模式 b) 恒高模式

在了解了 STM 的组成、工作原理及扫描方式后，可以总结出 STM 的成像过程。一个原子级锐利的针尖，相对于样品加一偏压，并位于距离样品表面 1nm 处。由于穿过缝隙区域的真空势垒产生电子隧穿，在样品和针尖之间产生一个纳

安级的电流。该电流随狭缝间距的增加,以指数形式降低。针尖的运动由在三个方向上的压电传感器控制,通过在传感器上加一定的电场,使之发生变形来推动针尖的移动。基本上每增加1V,就可以产生1nm左右的膨胀和收缩,从而使针尖在纳米量级移动。假定电子态局域在每一个原子的位置上,则测量在表面上扫描的针尖的信号就可以给出表面原子结构图。结构可以用恒定电流模式画出,这时记录的是受反馈控制的针尖的上下运动,而在每一个 $X-Y$ 位置上,隧道电流恒定不变。结构也可以用恒定高度模式画出,这时记录的是隧道电流随位置的变化,而针尖在表面之上保持恒定高度。横高模式在高速扫描时使用,但要求表面很光滑时才能使用。对于粗糙表面的形貌,需要采用横流模式。STM要求扫描的范围从10nm到 $1\mu\text{m}$ 以上,可以用来观察原子水平的样品形貌。图3-26^[62]即为GaAs表面上沉积的InAs量子点表面形貌的STM像。

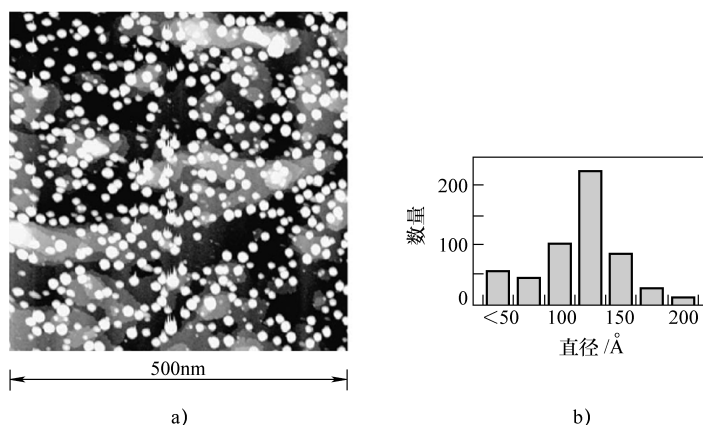


图 3-26 GaAs 表面上沉积的 InAs 量子点表面形貌的 STM 像

a) 表面沉积 InAs 的 STM 形貌 b) 量子点尺寸柱状图

STM 是一种新型、先进的表面分析技术,它能在多种实验环境(真空、大气、溶液、低温等)下高分辨地实时观察导体和半导体的表面结构,提供其他表面分析技术不能提供的新信息,如清洁金属的表面结构可以根据晶体的结构推断。但实际上许多表面为了达到能量最低往往发生重构。对于由化学吸附引起的表面重构,用 STM 研究有独特的优点,它不仅能实现实时观察具有或不具有周期性结构的金属表面,而且通过比较具有不同气体覆盖度的金属表面 STM 图,可以研究化学吸附诱导金属表面重构的成核和生长等的微观机理^[63]。STM 的研究不仅仅能观察表面的物理性质,另一个重要方面还能研究表面上发生的物理与化学过程。例如通过观察半导体样品表面的能隙状态来研究费米能级的钉扎及研究表面化学反应的原子级细节等^[64,65]。高分辨率的 STM 的应用范围不只局限在表面纳米甚至原子结构形貌的观察,现在正越来越多地被用来能动地诱导表面发生局部的物理或化学性质的变化,以对表面进行纳米尺度的加工,构建新一代的纳米电子器件,或者发展新一代的超高密度信息存储器件。如将 STM 刻蚀技术

与分子束外延薄膜生产技术相结合，即可用于制造三维尺寸均匀的纳米级的量子器件，这将对微电子、激光技术和光电技术带来革命性的影响。

2. 原子力显微技术（AFM）

从扫描隧道显微镜的工作原理可知，其工作时必须实时通过检测针尖和样品间隧道电流变化实现样品结构成像，因此它只能用于观察导体或半导体材料的表面结构，不能实现对绝缘体表面形貌的观察。由于 STM 存在不能分析绝缘材料的限制，为此，Binnig, Quate, Gerber 等人于 1986 年发明了类似于 STM 的原子力显微镜（AFM）。最初，AFM 工作方式是采用在材料表面进行扫描的微悬臂进行 STM 分析，后来采用了对微悬臂进行光路放大以分辨其变形量的方法。AFM 探测的是针尖和样品之间的短程的原子间相互作用力。从理论上讲，由于原子力反映的相关等高图更忠实于真实的表面形貌，原子力显微镜所观察到的体系表面微观形貌及近原子级分辨率水平上的微细结构图像比 STM 图像更易于解释。由于 AFM 分辨率高，可以测量绝缘体，还可以测量体系纳米级力学性质，包括弹性、塑性、硬度、黏着力和摩擦力等，而且其研究对象几乎不受什么局限，因此得到了广泛的应用。

AFM 的工作原理是利用一个对微弱力极敏感的、在其一端带有一微小针尖的微悬臂（悬臂长 $100 \sim 200\mu\text{m}$ ，针尖长为若干微米，直径通常小于 100nm ），来代替 STM 隧道针尖，通过探测针尖与样品之间的相互作用力来实现表面成像（图 3-27）。将微悬臂的一端固定，另一端的针尖与样品表面轻轻接触。由于针尖尖端原子与样品表面间存在极微弱的作用力（通常为排斥力， $10^{-8} \sim 10^{-6}\text{N}$ ），且二者之间的作用力与距离有强烈的依赖关系即遵循胡克定律，因而微悬臂会发生微小的弹性形变，即造成微小偏转。这种偏转通过适当的方式检测出来，用于 AFM 成像。

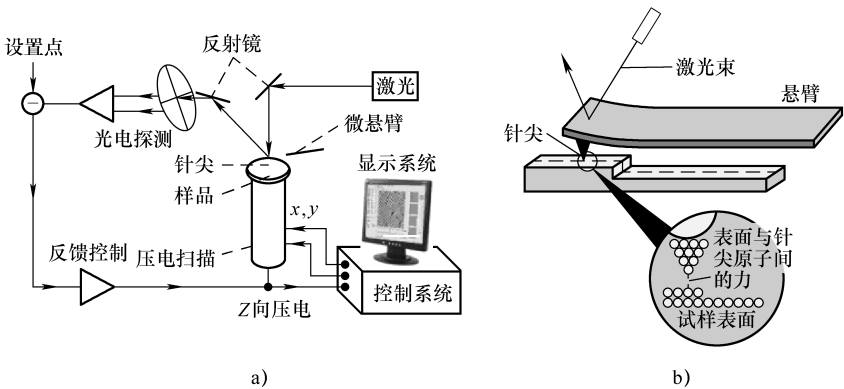


图 3-27 原子力显微镜工作原理图解

a) AFM 结构 b) AFM 针尖与样品表面原子间的相互作用

AFM 是通过检测微悬臂形变的大小来获得样品表面形貌信息的，所以微悬臂形变检测技术至关重要。到目前为止，检测微悬臂形变的方式主要包括：隧道

电流检测法、电容检测法、光学检测法、压敏电阻检测法。其中 Meyer 和 Amer 于 1988 年发明的光束偏转法简便实用, 广泛用于目前的商品化仪器。需要指出的是, 由于针尖与样品之间的作用力是微悬臂的力常数和形变量之积, 所以无论哪种检测方法, 都不应影响微悬臂的力常数, 而且对形变量的检测须达到纳米以下。

AFM 微悬臂的弯曲是几种力作用的结果, 其中最普遍的是范德华力, 针尖与样品表面微弱的距离变化就能产生不同大小的范德华力, 如图 3-28 所示。该图表示了在针尖和样品之间相互作用的力曲线中, 根据受力不同而划分的三个区域: 接触区域、非接触区域以及间歇接触区域。以下介绍的不同扫描模式分别对应图 3-28 中的不同区域。

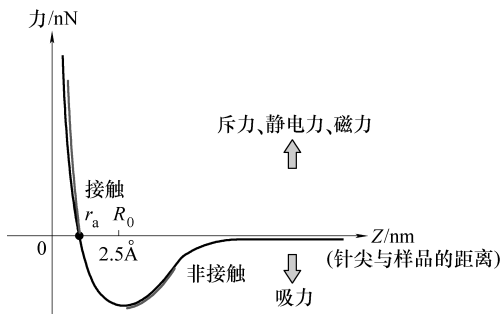


图 3-28 原子间作用力随距离的变化关系

AFM 常用的有三种扫描成像模式: 接触模式 (Contact mode)、非接触模式 (Noncontact mode) 及轻敲模式 (Tapping mode), 如图 3-29 所示。

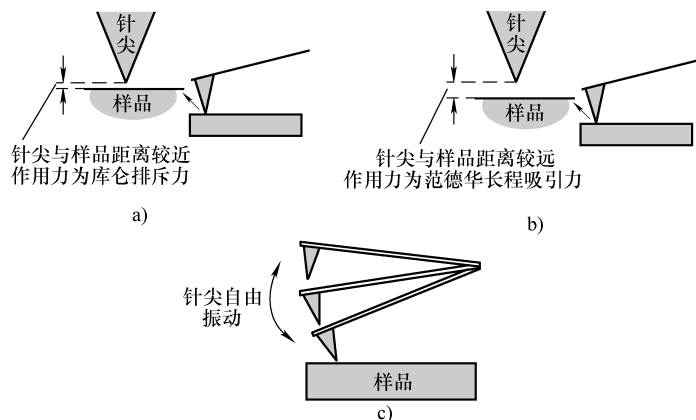


图 3-29 AFM 工作模式

a) 接触模式 b) 非接触模式 c) 轻敲模式

在接触模式中, 针尖与样品表面有轻微的物理接触并做扫描移动, 针尖与样品之间的力是相接触的原子间存在的库仑排斥力^[66], 因而也被称为排斥力模式。这种模式成像稳定, 不仅可以探测到针尖与样品之间的垂直方向的原子力, 还会探测到由于针尖与样品之间的摩擦力使得微悬臂发生的横向扭转, 因而可以用于研究样品表面的微区摩擦性质, 但针尖与样品表面的黏附力有可能使样品产生相当大的变形, 并可能损害到针尖。

非接触模式是控制针尖在样品表面上方 $5 \sim 20\text{nm}$ 的距离处扫描, 针尖与样

品表面的作用力是范德华长程吸引力。由于吸引力远小于排斥力，因此这种模式的信噪比很差，实际应用中，一般须在针尖上加一小的振荡信号，针尖和样品间距是通过保持微悬臂共振频率及振幅恒定来控制的。这种模式的优点是：灵敏度高，由于针尖与样品之间作用力很小，因此在研究软体或弹性样品时是非常有利的。缺点是：针尖很容易被样品表面吸附的气体污染，造成成像不稳定甚至对样品的破坏。为了解决这一问题，扫描成像出现了轻敲模式。

轻敲模式是介于接触模式与非接触模式之间的一种模式。保留了非接触模式的振荡方式，但振幅要大得多（超过 20nm）。针尖通过振荡，间断地与样品表面接触。灵敏度几乎与非接触模式相同。同时，由于接触样品时间短，剪切力造成的样品表面破坏可能性降到了最低。这种模式的优点是：分辨率高，可应用于柔性、易碎和粘附性样品。

由上，接触式 AFM 多次扫描之后经常观察到针尖和样品变质现象，所以测量软体样品时非接触模式的 AFM 比接触模式 AFM 更具优越性。在刚性样品情况下，接触和非接触模式成像，所得的图像质量是一样的。但在刚性样品表面存在若干层凝结水时，图像是极不相同的。接触模式的 AFM 会穿过液体层获得被液体淹没的样品表面图像，而非接触模式 AFM 只能对液体层的表面成像（图 3-30）。但由于范德华引力较弱，非接触模式分辨率较低。

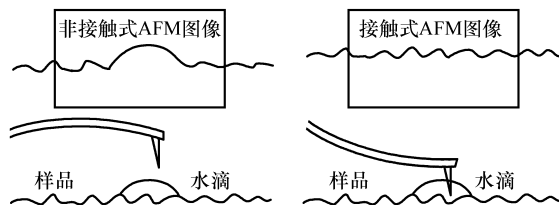


图 3-30 含水滴表面的接触和非接触 AFM 图像

AFM 的基础是针尖和样品之间的相互作用力。针尖和样品之间的相互作用力与距离的关系曲线是 AFM 观察时的重要特性曲线，被称为力曲线。根据不同的操作模式，力曲线一般可以分为接触式力曲线、轻敲式力曲线和力体积成像（Force Volume Imaging）三类。下面只介绍接触式力曲线。

在接触模式力曲线测量过程中，压电陶瓷管移动到当前 X 、 Y 扫描区域的中心位置，然后停止 X 、 Y 方向上的扫描，仅在 Z 方向上施加一周期性三角波电压信号。这样使样品周期性地与针尖逼近、接触，然后离开。在此过程中，AFM 光学系统实时地记录微悬臂的形变量并对压电陶瓷管的位移量作图，即得 AFM 力曲线。原子力显微镜可以通过样品表面单个点的力曲线测量来研究材料的性能。如上所述，AFM 的力曲线主要是样品作用于针尖的 Z 向力和 Z 向距离之间的关系，严格地讲，力曲线是测量由微悬臂弯曲引起的激光点反射值相对于压电陶瓷扫描头的 Z 向伸缩。除了范德华力，样品自身的弹性性能也影响着力曲线。此外，样品表面污染，表面润滑剂以及空气中进行 AFM 测试时常常存在薄膜水

层等，均会在力曲线的测量过程中有特征的反映。

图 3-31 为典型的接触模式 AFM 力曲线测量示意图。力曲线中微悬臂的弯曲与其力常数的乘积即为针尖与样品之间的作用力。力曲线一般分为三个区域：非接触区、接触区和黏滞区。在非接触区，样品远离针尖（见图 3-31 位置 1），它们之间的作用力可忽略不计，微悬臂不发生弯曲，非接触区为一水平直线。随着样品与针尖逐渐逼近，它们之间的范德华引力将使微悬臂面向样品表面弯曲。当二者逼近到某一点（见图 3-31 位置 2）时，它们之间的引力随着距离变化的斜率超过了微悬臂的弹性常数。在这种情况下由于机械上的不稳定性，二者会突然接触到一起，此点被形象地称为突触点。接触区对应于样品和针尖相互接触而共同移动的情况。如果针尖和样品在接触时都没有弹性或塑性形变，样品所走过的距离与微悬臂的弯曲量相同。当样品走至某一预设位置（见图 3-31 位置 3）后，则向相反方向移动，微悬臂的弯曲随之逐渐减小。在图 3-31 位置 4，微悬臂弯曲为零，但是由于针尖与样品间的黏附作用，二者仍粘在一起，并随着样品继续向远离针尖方向移动，微悬臂由背向样品弯曲变为面向样品弯曲（见图 3-31），此区为力曲线的黏滞区。当微悬臂积蓄的弹力超过二者之间的黏滞力时，针尖突然与样品离开，微悬臂恢复非弯曲状态，力曲线又重新进入非接触区（见图 3-31 位置 5 到位置 6），形象地称位置 5 为崩离点。由这一点到位置 6 之间微悬臂弯曲的差值可以计算出针尖与样品之间黏滞力的大小。由力曲线接触区斜率可以对表面微区硬度、弹性模量等进行精确测定，根据表面黏滞力的大小可以解析出样品的某些表面性质，而由非接触区的黏滞情况可以估计力曲线、测定所在介质的黏度等参数。

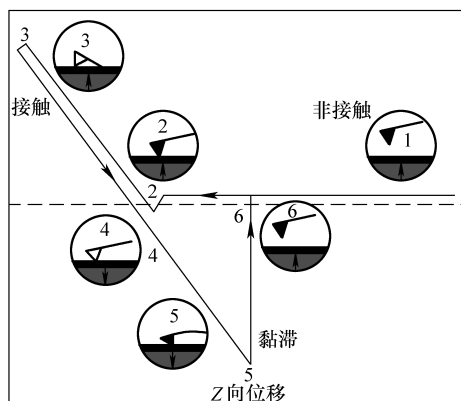


图 3-31 典型的接触模式 AFM 力曲线测量示意图

AFM 可以在大气、真空、低温和高温、不同气氛以及溶液等各种环境下工作，且不受样品导电性质的限制，因此已获得比 STM 更为广泛的应用，主要用途包括：导体、半导体和绝缘体表面的高分辨成像、生物样品与有机膜等的高分辨成像^[67-69]、表面化学反应研究、纳米加工与操纵^[69-71]、超高密度信息存储^[72]、分子间力和表面力研究、纳米摩擦力学与各种细观力学研究以及在线检测和质量控制等。

3.3.4 拉曼光谱物相分析技术

1923 年 Smekal 从理论上预测，当频率为 ν_0 的入射光经试样散射后，散射光中应含有频率为 $\nu_0 \pm \nu_m$ 的辐射。印度物理学家拉曼（C. V. Raman）于 1928 年

发现了这一有趣的现象：在光散射过程中，除了与入射光频率 ν_0 相同的瑞利光外，还有一系列其他频率的光，这些散射光对称地分布在瑞利散射光的两侧，但其强度比瑞利散射光弱得多，通常只为瑞利光强度的 $10^{-9} \sim 10^{-6}$ 。这种频率发生改变的散射被命名为拉曼散射，这种效应被称为拉曼散射效应。拉曼谱线的频率虽然随入射光频率而变化，但拉曼散射光的频率和瑞利散射光频率之差却基本上不随入射光频率变化，而与样品分子的振动和转动能级有关，在此基础上建立了拉曼光谱分析法。随着 20 世纪 60 年代激光光源的发展，拉曼光谱分析逐渐成为分子光谱分析的重要分支。拉曼光谱以其信息丰富、制样简单、水的干扰小、光谱灵敏度高、空间分辨率好等优点，已广泛应用于材料表面物理化学以及新型纳米结构材料的研究。

拉曼光谱和红外光谱相互补充，它们都起源于分子的振动和转动，反映了分子振动和转动能级跃迁的信息，是研究分子结构的重要手段。同属分子光谱，但两种分子光谱的产生机制和试验技术等又有本质的差别。拉曼光谱是分子对光的散射所产生的光谱，而红外光谱则是分子对红外光的吸收所产生的光谱。一般，分子对称性振动和非极性基团振动，会使分子变形，极化率随之变化，具有拉曼活性；而分子的非对称性振动和极性基团的振动，都会引起分子偶极矩的变化，因而这类振动是红外活性的。因此，拉曼光谱适合同原子的非极性键的振动。如 C—C，S—S，N—N 键等对称性骨架振动，均可从拉曼光谱中获得丰富的信息。而不同原子的极性键，如 C=O，C—H，N—H 和 O—H 等，在红外光谱上有反映。相反，分子对称骨架振动在红外光谱上几乎看不到。由此可见，拉曼光谱能提供在红外是弱吸收或无红外吸收谱带的官能团信息，但也存在着散射截面极小、容易被背景荧光淹没、散射信号强度很弱的缺点，这对于容易产生荧光、低浓度样品的检测与表征是无能为力的，需要采用具有表面选择性的表面增强拉曼光谱技术。

图 3-32 所示为激光拉曼光谱仪的组成示意图。激光拉曼光谱仪主要由激光光源、样品室、光学系统、光电检测器以及计算机系统组成。拉曼散射现象可以基于电磁辐射的经典理论和量子理论加以解释。

根据电磁辐射的经典理论，可以赋予光散射现象这样的经典解释：频率为 ν_0 的入射辐射电磁场使分子的电子云移动，在散射系统中感生出振荡的电磁多极子，这样的多极子又产生电磁辐射。如果发出的电磁辐射频率与入射辐射频率 ν_0 相同，这就是瑞利散射。如果发出的电磁辐射频率与入射辐射频率 ν_0 不同，而为 $\nu_0 \pm \nu_m$ ，其中 ν_m 为分子的振动频率，这就是拉曼散射。因此拉曼效应是在外电场的作用下，产生的感生电偶极矩被分子中的振动运动调制而产生的。

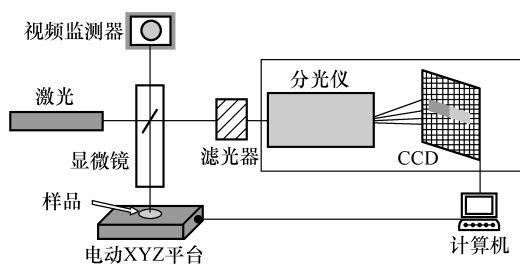


图 3-32 激光拉曼光谱仪的组成示意图

单色光与分子相互作用所产生的散射现象还可以用光量子（粒子）与分子的碰撞来解释。按照量子理论，频率为 ν_0 的入射单色光，可看作是具有能量为 $h\nu_0$ 的光子， h 是普朗克（Planck）常数。图 3-33 为拉曼散射和瑞利散射的量子能级图。处于基态 E_0 的分子受入射光子 $h\nu_0$ 的激发跃迁到受激虚态 E^* ，而受激虚态 E^* 是不稳定的，所以

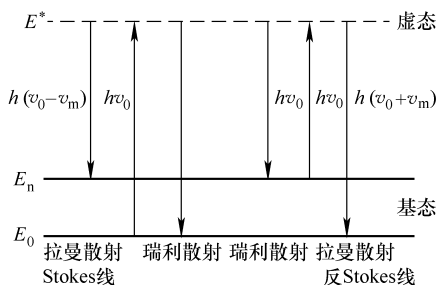


图 3-33 拉曼散射和瑞利散射的量子能级图

分子又很快跃迁回基态 E_0 ，把吸收的能量 $h\nu_0$ 以光子的形式释放出来，这就是弹性碰撞，为瑞利散射。跃迁到受激虚态 E^* 的分子还可以跃迁到电子基态中的振动激发态 E_n 上，并释放出能量为 $h(\nu_0 - \nu_m)$ 的光子，这就是非弹性碰撞，所产生的散射光为斯托克斯线。若分子处于振动激发态 E_n 上，受能量为 $h\nu_0$ 的入射光子的激发跃迁到受激虚态 E^* ，然后又很快地跃迁回振动激发态 E_n ，此过程对应于弹性碰撞，为瑞利散射。处于受激虚态 E^* 的分子若跃迁回基态，放出能量为 $h(\nu_0 + \nu_m)$ 的光子，即为反斯托克斯线。由于在常温下，处于基态的分子占绝大多数，所以通常斯托克斯线比反斯托克斯线强得多。

对于拉曼散射来说，分子由基态 E_0 被激发至振动激发态 E_n ，光子失去的能量与分子得到的能量相等，反映了特定能级的变化。因此，与之相对应的光子频率也是具有特征性的，根据光子频率的变化就可以判断出分子中所含有的化学键或基团的类型。这就是拉曼光谱可以作为分子结构的分析工具的理论根据。

对于斯托克斯线（Stokes）拉曼散射来说，分子由处于振动基态 E_0 被激发到激发态 E_1 时，分子获得的能量为 ΔE ，恰好等于光子失去的能量： $\Delta E = E_1 - E_0$ ，由此可以获得相应光子的频率改变 $\Delta\nu = \Delta E/h$ ，其中 h 为普朗克常数。此时，Stokes 散射的频率 $\nu_s = \nu_0 - \Delta E/h$ 。Stokes 散射光线的频率低于激发光频率。同理，反 Stokes 线的频率 $\nu_{as} = \nu_0 + \Delta E/h$ ，高于激发光源的频率。斯托克斯与反斯托克斯散射光的频率与激发光源频率之差 $\Delta\nu$ 统称为拉曼位移（Raman Shift）。斯托克斯散射的强度通常要比反斯托克斯散射强度强得多，在拉曼光谱分析中，通常测定斯托克斯散射光线。

由于纳米材料中颗粒组元和界面组元有序程度存在差别，两种组元中对应同一键的振动模式也有差别，这样可以利用纳米晶粒与相应常规晶粒的拉曼光谱的差别来研究其纳米晶粒尺寸大小^[73,74]。近年来，激光拉曼光谱尤其是表面增强拉曼光谱（SERS）还在有序结构纳米颗粒膜^[75]、多孔硅材料^[76]、碳纳米管^[77,78]及各种表面/界面的结构^[79,80]等纳米尺度结构表征领域形成了研究热点。此外，表面增强拉曼光谱与探针技术相结合，还可用于纳米尺度的探测^[81]以及生命现象中单分子水平的研究。

以上介绍了纳米结构的主要表征手段及表征内容。与工作在超高真空下的传统电镜如 TEM 和 SEM 相比，扫描探针显微镜 SPM（AFM、STM 等）的最大优越

性在于它能够在不同的环境下工作,如超高真空、空气、液体(含水或不含水)等。同时 SPM 具有容易获得高分辨率,较简便的样品制备要求,实域空间中的三维信息,液体中和电化学中的原位观察以及灵活的温度、湿度和气氛的控制等优点。因此,SPM 将在纳米材料结构表征中得到越来越广泛的应用。

纳米涂层结构表征的主要内容是指对单一纳米涂层或纳米复合涂层体系纳米相结构形态(包括粒子初级结构和聚集态结构)、整个纳米涂层结构形态、纳米涂层材料与母体界面以及纳米复合涂层材料界面的表征。

对单一纳米涂层材料或对纳米复合涂层中单一纳米颗粒相的结构表征通常采用透射电子显微镜或背散射扫描电子显微镜放大观察。在观察镜下,一般粉体纳米材料是球形粒子形态,有些粉体材料是多角形、菱形等不规则形态;线形、棒形、管形等纳米结构材料在高分辨显微镜下,也能够清晰观察到。实际上精细地表征纳米结构材料是比较困难的,一是分辨性问题,另一是纳米结构的规则性问题。TEM 观察表明:采用机械合金化方法^[82]合成的 WC-12%Co 粉末是一种纳米复合材料(如图 3-34 所示);还可以用扫描电子显微镜清晰地观察到通过热化学法^[83]制备的纳米结构的 WC 粉末,如图 3-35 所示。至于整个纳米涂层微观结构及其与母体结合的界面形态,一般都采用背散射或扫描电子显微镜来表征,图 3-36^[84] a~d 即是我们采用纳米电刷镀技术制备的羟基磷灰石与碳纳米管(HA + CNTs)混杂增强镍钴基生物纳米复合涂层形貌的 SEM 与 TEM 观察及相应的选区电子衍射花样^[84],图 3-37^[85]则是通过 SEM 观察到的 WC-12%Co 纳米涂层材料与母体界面的形貌^[85]。

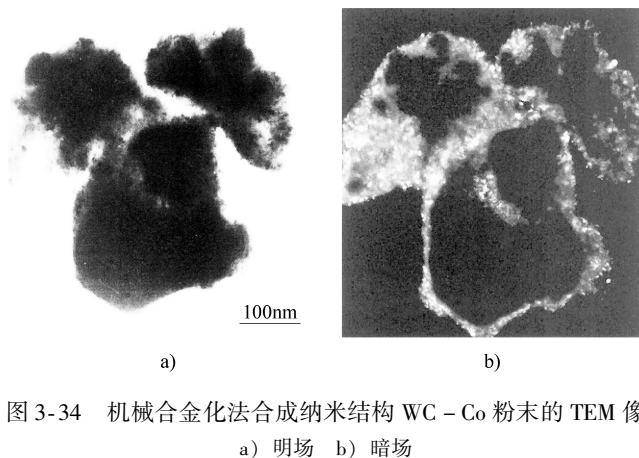


图 3-34 机械合金化法合成纳米结构 WC-Co 粉末的 TEM 像

a) 明场 b) 暗场

在纳米复合涂层材料中,纳米微粒与基体的结合强度将决定着复合涂层材料的性质,如何表征和正确认识纳米相与基体结合界面的存在形式是纳米复合涂层材料表征工作的重要内容。对于纳米复合涂层材料界面的表征,除了采用上述 TEM、SEM 等手段,还可以采用 AFM(原子力显微镜)、拉曼光谱分析等手段进行表征,但各种方法作用不同。通过 TEM 的观测能够有效地说明纳米微粒与基体之间的相互作用,反映出纳米相界面结合强度。为了说明通过热喷涂方法得到

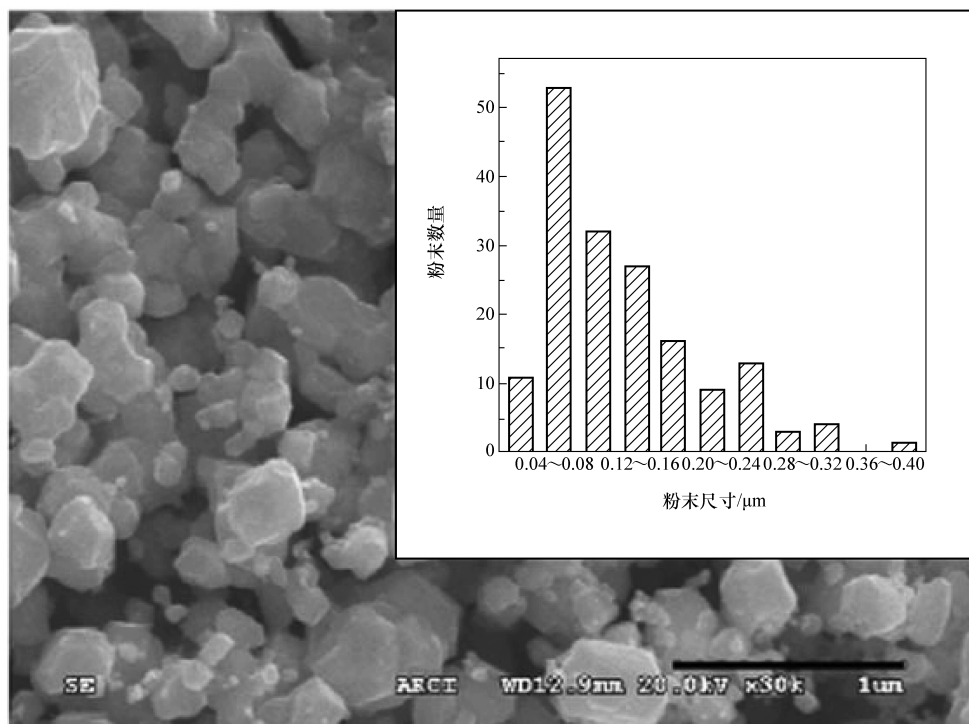


图 3-35 热化学法制备的纳米结构 WC 粉末的 SEM 观察

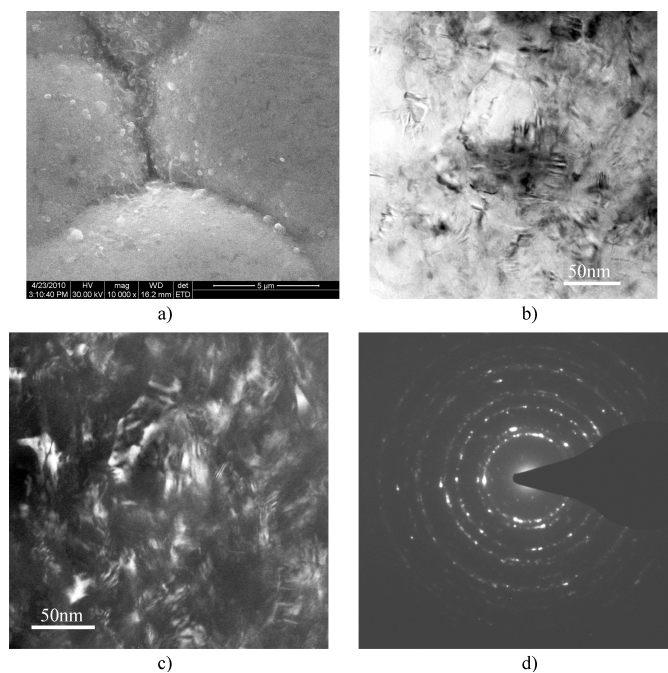


图 3-36 HA + CNTs 混杂增强的镍钴基生物纳米复合涂层

a) 表面形貌 SEM 显微照片 b) TEM 明场像 c) TEM 暗场像 d) 选区电子衍射花样

的 WC - Co 纳米复合涂层材料的界面成分, Stewart 等^[86] 利用透射电镜观测了 W_2C 颗粒在非晶态富 Co 相基体中的微细结构和分散情况, 如图 3-38 所示; 我们^[84] 通过透射电子显微镜观察和选区电子衍射花样分析, 对羟基磷灰石与碳纳米管 (HA + CNTs) 混杂增强镍钴基生物纳米复合镀层的微观组织进行了表征。从图 3-36b 和图 3-36c 可以看出, 镀层中镍 - 钴合金基体上均匀分布着粒径范围为 20 ~ 40nm 的纳米羟基磷灰石颗粒和碳纳米管, 纳米混杂相与镍 - 钴基质的结合较好。图 3-36d 的相应电子衍射花样图表明, 镀层中含有晶态的纳米羟基磷灰石颗粒和非晶态的碳纳米管。此外, 扫描电子显微镜 (SEM) 在表征纳米复合涂层材料的界面结构方面, 可以看出纳米颗粒的大小及其分布, 但只能观测到纳米颗粒的聚集态形貌, 如纳米晶的晶化程度等。同 TEM 相比, SEM 所测定的粒子尺寸比较有限, 一般小于 10nm 的粒子很难用 SEM 检测到; AFM 能够清楚地表征纳米复合粒子的二维有序结构, 且能够直接表征出纳米复合材料界面的强相互作用, 而这又是 TEM 做不到的; 拉曼光谱尤其是近年来发展起来的表面增强拉曼光谱在纳米科学领域具有独特的优势, 非常适合鉴别分子或离子界面键合、构型和结合力取向以及材料的表面结构, 近年来已成为研究碳纳米管及有序结构纳米颗粒膜等纳米材料的极有力表征工具。

Kumar 等^[78] 研究单个单壁碳纳米管的表面增强拉曼光谱与扫描电子显微镜图像之间的关系 (图 3-39), 沉积在金属表面的单壁碳纳米管的拉曼强度因表面增强效应信号增强 134000 倍。Muniz - Miranda 等^[87] 研究了纳米 Ag 胶粒活化的金属表面激光拉曼光谱与 AFM 图像之间的关系, 发现通过在镍、铜等金属表面沉积纳米 Ag 胶粒, 这些通常对拉曼光谱呈弱吸收的金属基体, 可以变为对表面增强拉曼光谱呈活性 (图 3-40), 且避免了金属表面的粗化处理, 从而可以研究金属表面发生的物理化学及力学现象。尽管拉曼光谱分析可以对各种形式的样品 (固体、液体、气体或任何形式的混合) 进行非接触的无损检测, 且能从分子振动光谱来定性和定量地表征纳米材料及其界面结构, 但和其他表征技术类似, 也有其应用的局限性, 如不同振动峰重叠和拉曼散射强度容易受光学系统参数等因素的影响, 荧光现象会对拉曼光谱造成很大的背景干扰, 还不能成功用于未经处理的各种金属基体表面现象的研究以及在进行傅立叶变换光谱分析时, 常出现

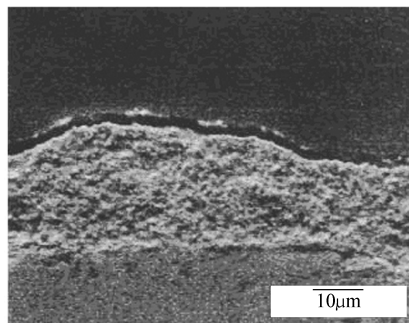


图 3-37 冷喷涂法制备的 WC - 12% Co 纳米涂层横截面显微结构 SEM 观察

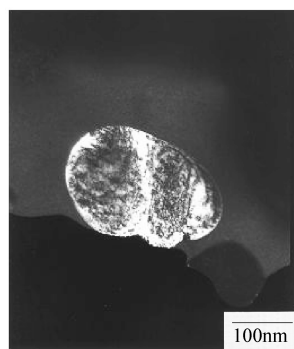


图 3-38 显示在非晶态富 Co 相基体中近球形 W_2C 颗粒的纳米复合涂层的 TEM 暗场像

曲线的非线性的问题等。因此，应针对不同情况采取不同的手段或几种手段联合使用，对纳米复合涂层材料界面结构准确地表征。

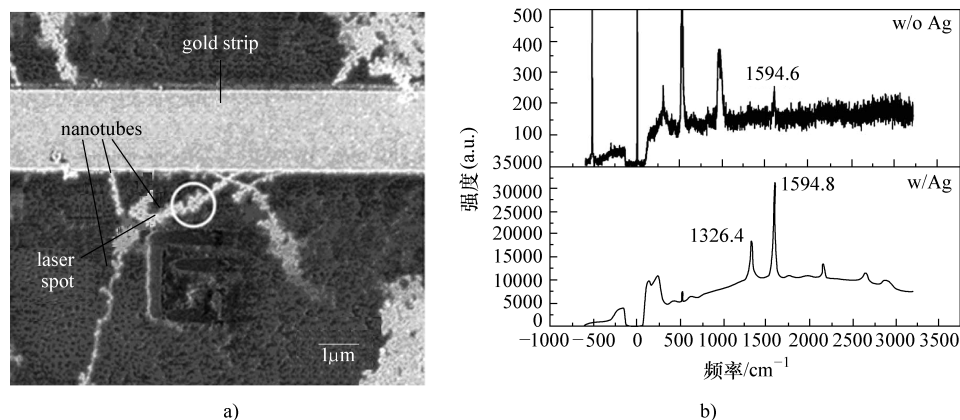


图 3-39 包覆 Ag 薄膜单壁碳纳米管 (SWCNT) 的 SEM 形貌及激光照射形成斑点前后的表面增强拉曼光谱
a) SEM 形貌 b) 表面增强拉曼光谱

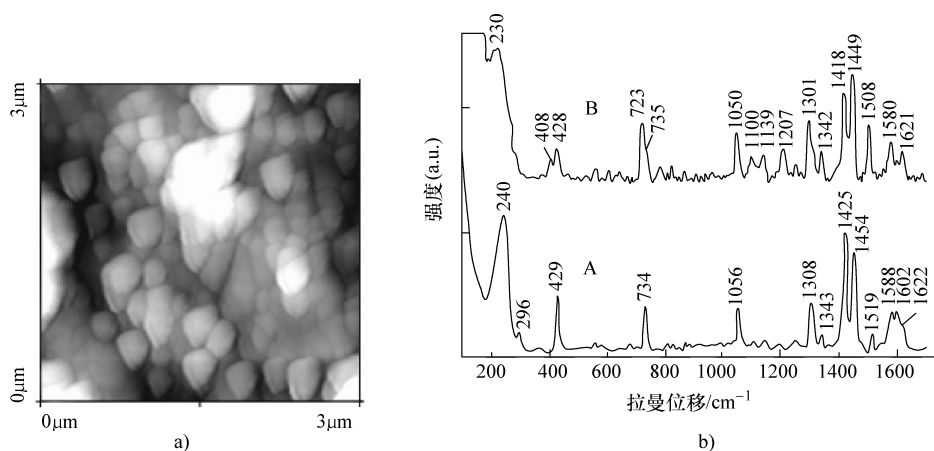


图 3-40 吸附纳米 Ag 胶粒镍板的 AFM 像及吸附纳米 Ag 胶粒镍板和铜板的拉曼光谱
a) 吸附纳米 Ag 胶粒镍板的 AFM 像 b) 吸附纳米 Ag 胶粒镍板 (A) 和铜板 (B) 的拉曼光谱

3.4 纳米表面及涂覆层的微观结构表征研究进展

纳米材料的性能与其微观结构有着重要的关系，纳米表征技术是纳米材料基础理论研究与实际应用交叉融合的技术，因此研究纳米涂层材料微观结构的表征，尤其研究在原子尺度和纳米尺度对纳米材料进行表征，对认识纳米材料的特性、推动纳米材料在表面工程中的应用有着重要的意义。纳米材料结构表征方法

很多,有时需要将多种表征测试方法相结合,才能得到可靠的信息。

适合纳米薄膜及涂覆层结构表征的仪器主要有:电子显微镜、场离子显微镜、扫描探测显微镜、X 光衍射仪和激光粒径仪等。尽管现有各种纳米表征测试方法和仪器的不断涌现,为从事纳米科学技术研究提供了理论依据和有效手段,但是与纳米表面工程相关的纳米薄膜及涂覆层研究的快速发展反过来也对纳米尺度表征测试技术,即对纳米颗粒大小、形态、粒度分布、物理相和晶体结构,以及纳米薄膜与涂覆层表面结构、厚度的测量表征等提出了更高的要求。

现有纳米测量方法往往测量大面积或大量的纳米材料以表征纳米材料的单一尺度和性能,所得的测量结果是整个样片的平均值,因此,单个纳米颗粒、单根纳米管的奇异特性就被掩盖了^[88]。对现有的纳米测量方法来说,表征单一纳米颗粒、纳米管、纳米纤维的尺度和性能是一个难题和挑战。首先,因为它们的尺寸相当小,单一纳米颗粒、纳米管等的固定和夹持无法用大尺寸的固定和夹持技术来实现。其次,纳米结构的小尺寸使得手工操纵相当困难,需要有一种针对单一纳米结构设计的专门操纵技术来进行操作。因此,为了准确测量表征单一纳米结构的尺度和形貌,探求纳米材料微细观结构和宏观性能之间的关系,开发新的纳米测量方法和手段是十分必要的。此外,现有纳米测量方法仅局限于对纳米材料外观或表面尺度的测量,而无法实现对纳米材料结构内部的测量。例如,纳米薄膜、纳米涂覆层等掺杂纳米超细粉体以提高或改善其性能,如何测量与评价这些材料内部纳米粒子的尺度和纳米粒子的团聚过程及其性能的改变是纳米测量技术面临的又一挑战。

针对纳米结构表征测量方法存在的问题,出现了越来越多的纳米材料结构表征方法,适用于纳米材料结构分析的仪器也不止上面介绍的几种,而且新的表征技术也不断出现,表征内容更加精细和全面,表征分析的目的更加明确。如高分辨电子显微镜已经能够以原子级的分辨率显示原子排列和化学成分,隧道扫描显微镜能够测定材料表面和近表面原子排列和电子结构,低能电子显微镜可用于显示表面缺陷结构等。此外,固体纳米材料的表面与界面分析已发展成为纳米薄膜及涂覆层材料研究的重要内容,特别是对于固体纳米材料的元素化学态分析、元素三维分布分析以及微区分析。X 射线光电子能谱(XPS)、俄歇电子能谱(AES)、静态二次离子质谱(SMS)和离子散射谱(ISS)常用于表面和界面分析,其中 XPS 占整个表面成分分析的 50%,AES 占 40%,SMS 占 8%。在这些表面与界面分析方法中,XPS 的应用范围最广,可以适合各种纳米材料的分析,尤其适合纳米材料化学成分和组成元素化学价态的分析。同 X 射线光电子能谱分析一样,俄歇电子能谱分析也是目前最重要和最常用的表面和界面分析方法之一。由于具有很高的空间分辨能力(6nm)以及表面分析能力(0.5~2nm),因此,俄歇电子能谱尤其适合于纳米材料的表面和界面分析。不仅纳米材料的成分和形貌对其性能有重要影响,纳米材料的物相结构和晶体结构对纳米材料的性能也有重要的影响。因此,对纳米材料的物相结构分析也是纳米材料分析的重要内容之一。X 射线衍射分析、激光拉曼分析以及微区电子衍射分析等常用于纳米材

料的物相结构分析, 分析的目的是为了精确表征纳米材料结构的亚微观特征、测定纳米材料的结构特性, 为解释纳米材料结构与性能关系提供试验依据。纳米材料物相结构的这些亚微观特征不仅包括晶粒的尺寸、分布和形貌, 晶界和相界面的本质, 晶体的完整性和晶间缺陷, 还包括跨晶粒和跨晶界的组成和分布, 以及微晶及晶界中杂质的剖析等。在纳米材料表征新技术方面, 北京科技大学冶金学院探索出了用透射电镜或高分辨电镜对其进行表征的新技术, 该技术所采用的金属包埋法可以从纳米材料中切取纳米尺度的薄膜, 然后用透射电镜或高分辨电镜研究纳米材料的微观形貌和微观结构。试样可以为简单颗粒或表面改性后的包覆颗粒, 也可以是含有纳米界面的试样或纳米薄膜及涂覆层。近年来发展起来的高精度光学测量方法如纳米云纹干涉法也可用于微/纳米尺度的表面结构表征和变形测量, 且出现与各种高分辨电镜技术、扫描探针显微技术相结合的趋势。

随着纳米结构分析仪器和技术的不断发展, 纳米材料结构研究所能够采用的试验仪器越来越多, 包括高分辨透射电镜 (HRTEM)、扫描探针显微镜 (SPM)、扫描隧道显微镜 (STM)、原子力显微镜 (AFM)、场离子显微镜 (FM)、X 射线衍射仪 (XRD)、扩展 X 射线吸收精细结构测定仪 (EXAFS)、穆斯堡尔谱仪 (MS)、拉曼散射仪 (RS)、X 射线光电子能谱 (XPS)、俄歇电子能谱等。可以认为, 纳米结构表征测试技术是一个系统工程, 要完整地对于一个新型纳米材料进行结构表征研究, 几乎涉及全部物质结构分析的测试设备。

针对国内外纳米结构表征测试技术已有基础、现状及进展, 展望未来, 纳米结构表征测试技术应在以下几个方面予以重点研究:

(1) 纳米结构表征测试新方法、新技术的研究 概括起来主要有三个重要的途径:

1) 创造新的纳米表征测试技术, 建立新理论、新方法。

2) 对现有纳米表征测试技术进行改造、升级、完善, 使它们能适应纳米结构表征测试的需要。

3) 将多种不同的纳米结构表征测试技术有机结合、取长补短, 使之能适应纳米科学技术研究的需要。

(2) 大范围超高精度、超高分辨率的纳米表征测量技术研究 分析当前各种纳米表征测量方法可知, 现有每种纳米表征测量方法均存在不能同时实现高表征测量精度和大测量范围这一局限, 而实际应用中, 如纳米表面工程中各种功能薄膜及涂覆层表面形貌的表征、生物芯片微观结构与性能表征技术等, 无不要求在进行了大范围表征测量的同时保证纳米或亚纳米级的高测量精度和超高分辨率。因此, 如何将纳米表征测试技术与控制技术相融合, 将探测、定位、测量、控制、信号处理等系统结合在一起构成一个大系统, 开发、设计制造出实用新型的纳米测量系统, 是亟待解决的问题, 也是今后发展的方向。

(3) 纳米材料微观结构的计算模拟 纳米材料的结构是由晶粒、非晶和准晶等颗粒主元和界面主元构成的, 对其结构分析主要是描述纳米物相结构、界面结构及其缺陷种类和数量等。单相纳米材料的结构模拟基于原子论模型, 把纳米

材料看作是许多单个原子的聚集体,并且每个原子都作为独立的研究单元,然后应用经典力学或统计力学描述单个原子的规律,利用固体理论预测纳米材料的结构和性能。纳米材料的计算机模拟常采用的方法有分子动力学方法和蒙特卡罗方法。对于具有规则状态的纳米结构材料,常采用欧几里得几何体视学,获得其平均颗粒直径及其分布状态等微观结构的统计信息;对于不规则的几何特征组元,如晶界、位错等,需根据分布函数理论,采用分形几何来描述,并结合计算机图形学显示纳米材料的微观结构特征。采用计算机模拟方法,可以对复杂系统进行研究,也允许对模型和实验进行比较,不仅可以评估一个模型的正确与否,而且可以通过计算机模拟结果修正实验方案,建立各种纳米结构材料的强化理论,深入了解纳米材料行为,并预言新的纳米结构、性能和现象等。目前,纳米材料还未形成完整的理论体系并且存在计算模拟技术的限制,纳米材料更广泛的结构(如纳米复合涂层)、性能及其相互关系模拟研究还比较困难。在以后的研究中,必须进一步发展纳米材料的物理模型,特别是纳米材料结构和性能模拟研究的评价方法,以便对纳米材料的结构和性能进行更广阔的计算模拟,掌握纳米材料结构和性能的内在规律,并对其进行微观结构的设计与控制,通过直接操作和安排原子、分子研发新的物质。

随着纳米材料科学的发展和纳米表面工程技术的进步,将需要更新的表征手段和更全面的表征内容,从评价纳米材料的成分,到评价纳米粒子的粒径、形貌、分散和团聚状况,直至分析计算纳米材料表面、界面性质、纳米物相结构等。因此,纳米表面及涂覆层材料表征技术的进步,必将推动纳米材料科学和表面微/纳米力学等相关交叉学科不断向前发展。

参 考 文 献

- [1] Swartzentruber B S, Mo Y W, Kariotis R, et al. Direct determination of step and kink energies on vicinal Si (001) [J]. *Physical Review Letters*, 1990, 65 (15): 1913 - 1916.
- [2] Wang X S, Goldberg J L, Bartelt N C, et al. Terrace - width distributions on vicinal Si (111) [J]. *Physical Review Letters*, 1990, 65 (19): 2430 - 2433.
- [3] Adams J B, Wang Z Y, Li Y H. Modeling Cu thin film growth [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 365 (2): 201 - 210.
- [4] 王恩哥. 薄膜生长中的表面动力学 (I) [J]. *物理学进展*, 2003, 23 (1): 1 - 61.
- [5] 王恩哥. 薄膜生长中的表面动力学 (II) [J], *物理学进展*, 2003, 23 (2): 145 - 191.
- [6] Vicsek T, Family F. Dynamic scaling for aggregation of clusters [J]. *Physical Review Letters*, 1984, 52 (19): 1669 - 1672.
- [7] Bartelt M C, Evans J W. Scaling analysis of diffusion - mediated island growth in surface adsorption processes [J]. *Physical Review B*, 1992, 46 (19): 12675 - 12687.
- [8] Bartelt M C, Tringides M C, Evans J W. Island - size scaling in surface deposition processes [J]. *Physical Review B*, 1993, 47 (20): 13891 - 13894.
- [9] Amar J G, Family F, Lam P M. Dynamic scaling of the island - size distribution and percolation in a model of submonolayer molecular - beam epitaxy [J]. *Physical Review B*, 1994, 50

- (12): 8781 – 8797.
- [10] Ratsch C, Zangwill A, Šmilauer P, et al. Saturation and scaling of epitaxial island densities [J]. *Physical Review Letters*, 1994, 72 (20): 3194 – 3197.
 - [11] Ratsch C, Zangwill A, Šmilauer P. Scaling of heteroepitaxial island sizes [J]. *Surface Science*, 1994, 314 (3): L937 – L942.
 - [12] Zuo J K, Wendelken J F, Durr H, et al. Growth and coalescence in submonolayer homoepitaxy on Cu (100) studied with high – resolution low – energy electron diffraction [J]. *Physical Review Letters*, 1994, 72 (19): 3064 – 3067.
 - [13] Stroscio J A, Pierce D T. Scaling of diffusion – mediated island growth in iron – on – iron homoepitaxy [J]. *Physical Review B*, 1994, 49 (12): 8522 – 8525.
 - [14] Chambliss D D, Johnson K E. Nucleation with a critical cluster size of zero: submonolayer Fe inclusions in Cu (100) [J]. *Physical Review B*, 1994, 50 (7): 5012 – 5015.
 - [15] Amar J G, Family F. Critical cluster size: island morphology and size distribution in submonolayer epitaxial growth [J]. *Physical Review Letters*, 1995, 74 (11): 2066 – 2069.
 - [16] Bressler – Hill V, Varma S, Lorke A, et al. Flux flow noise and dynamical transitions in a flux line lattice [J]. *Physical Review Letters*, 1995, 74 (15): 3029 – 3032.
 - [17] Mo Y W, Kleiner J, Webb M B, et al. Activation energy for surface diffusion of Si on Si (001): A scanning – tunneling – microscopy study [J]. *Physical Review Letters*, 1991, 66 (15): 1998 – 2001.
 - [18] Ernst H J, Fabre F, Lapujoulade J. Nucleation and diffusion of Cu adatoms on Cu (100): A helium – atom – beam scattering study [J]. *Physical Review B*, 1992, 46 (3): 1929 – 1932.
 - [19] Li W, Vidali G, Biham O. Scaling of island growth in Pb overlayers on Cu (001) [J]. *Physical Review B*, 1993, 48 (11): 8336 – 8344.
 - [20] Hwang R Q, Schroder J, Gunther C, et al. Fractal growth of two – dimensional islands: Au on Ru (0001) [J]. *Physical Review Letters*, 1991, 67 (23): 3279 – 3282.
 - [21] Zuo J K, Wendelken J F. Scaling of the ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30 degrees domain – size distribution with coverage for Ag/Si (111) [J]. *Physical Review Letters*, 1991, 66 (17): 2227 – 2230.
 - [22] 吴自勤, 王兵. 薄膜生长 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 213 – 215.
 - [23] 束德林. 金属力学性能 [M]. 2 版. 北京: 机械工业出版社, 2002: 13 – 16.
 - [24] Lu K, Lu J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment [J]. *Material Science and Engineering A*, 2004, 375 – 377: 38 – 45.
 - [25] 刘刚, 周蕾. 工程金属材料的表面纳米化技术 (一) [J]. *纳米科技*, 2006, 3 (1): 56 – 60.
 - [26] Tao N R, Wang Z B, Tong W P, et al. An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment [J]. *Acta Materialia*, 2002, 50 (18): 4603 – 4616.
 - [27] 王镇波, 雍兴平, 陶乃镭, 等. 表面纳米化对低碳钢摩擦磨损性能的影响 [J]. *金属学报*, 2001, 37 (12): 1251 – 1255.
 - [28] Zhang H W, Hei Z K, Liu G, et al. Formation of nanostructured surface layer on AISI 304 stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51 (7): 1871 – 1881.

- [29] 吕爱强, 刘刚, 刘春明. 机械研磨诱导 316L 不锈钢表层组织的演变 [J]. 金属学报, 2004, 40 (9): 943 - 947.
- [30] Zhu K Y, Vassel A, Brisset F, et al. Nanostructure formation mechanism of α - titanium using SMAT [J]. Acta Materialia, 2004, 52 (14): 4101 - 4110.
- [31] 雍兴平, 刘刚, 吕坚, 等. 低碳钢表面纳米化处理及结构特征 [J]. 金属学报, 2002, 38 (2): 157 - 160.
- [32] Hirel P, Brochard S, Pizzagalli L, et al. Effects of temperature and surface step on the incipient plasticity in strained aluminium studied by atomistic simulations [J]. Scripta Materialia, 2007, 57 (12): 1141 - 1144.
- [33] Liu G, Lu J, Lu K. Surface nanocrystallization of 316L stainless steel induced by ultrasonic shot peening [J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 286 (1): 91 - 95.
- [34] Friedrich - Wilhelm B, Möhwald k, Laarmann A, et al. Modern Surface Technology [M]. Weinheim: WILEY - VCH Verlag GmbH and Co, 2006: 55 - 60.
- [35] 朱军, 李毕忠. 聚合物/无机纳米复合材料研究进展 [J]. 化工新型材料, 2001, 28 (10): 426 - 434.
- [36] 张霭珠, 陈力君. 定量分析方法 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 2005: 1 - 28.
- [37] 王传洋, 谢志民, 黄汉雄. 图像分析技术在聚合物/粘土纳米复合材料微观结构形态研究中的应用 [J]. 塑料工业, 2003, 31 (2): 45 - 47.
- [38] 孙坚. 纳米碳酸钙在聚苯乙烯中分散规律的研究 [D]. 浙江: 浙江工业大学, 2005.
- [39] 陈颢. 分形几何学 [M]. 北京: 地震出版社, 2005: 53 - 75.
- [40] 聂鹏, 陈芳, 赵学增, 等. 纳米复合材料分散相粒度分布评价 [J]. 哈尔滨商业大学学报, 2004, 2 (1): 46 - 49.
- [41] Liang J Z. Evaluation of dispersion of nano - CaCO_3 particles in polypropylene matrix based on fractal method [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, 38 (6): 1502 - 1506.
- [42] Eric S, Samd G, Lionel C. Model development for the description of silica particles dispersion in silicone polymer [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61 (17): 5664 - 5677.
- [43] 金日光, 杨建. 有机—无机烧结“合金型”材料的孔径和晶粒粒径分布及其群子模型 [J]. 北京化工学院学报, 1988, 15 (1): 22 - 29.
- [44] Takashi K, Jeffrey F, Jack F D, et al. Relationship between dispersion metric and properties of PMMA/SWNT nanocomposites [J]. Polymer, 2007, 48 (16): 4855 - 4866.
- [45] Wu D Y, Gao D C, Sheridan C M, et al. X - ray ultra microscopy: a new method for observation and measurement of filler dispersion in thermoplastic composites [J]. Composites Science and Technology, 2008, 68 (1): 178 - 185.
- [46] 肖声明, 何春霞. 无机纳米粒子填充聚合物复合材料微观结构定量描述 [J]. 中国塑料, 2009, 23 (4): 15 - 19.
- [47] 曾戎, 章明秋, 曾汉民. 高分子纳米复合材料研究进展: (II) — 高分子纳米复合材料的结构和性能 [J]. 宇航材料工艺, 1999, (3): 1 - 6.
- [48] Leblanc L L. Elastomer - filler interactions and the rheology of filled rubber compounds [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78 (8): 1541 - 1550.
- [49] Stewart D A, Shipway P H, McCartney D J. Microstructural evolution in thermally sprayed WC - Co coatings: comparison between nanocomposite and conventional starting powders [J].

- Acta Materialia, 2000, 48 (7): 1593 – 1604.
- [50] Koberstein J T, Morra B, Stein R S. The determination diffuse – boundary thicknesses of polymers by small – angle X – ray scattering [J]. Journal of Applied Crystallography, 1980, 13 (1): 34 – 45.
- [51] Li Z H, Gong Y J, Wu D, et al. Study of mesoporous silica materials by small angle X – ray scattering [J]. Chinese Physics, 2001, 10 (5): 429 – 432.
- [52] Zarzycki J. Structural aspects of sol – gel synthesis [J]. Journal of Non – Crystalline Solids, 1990, 121 (1 – 3): 110 – 118.
- [53] Pu Z H, Yang C Z, Chen L F, et al. X – ray diffraction characterization of the microstructure of close – packed hexagonal nanomaterials [J]. Powder Diffraction, 2008, 23 (3): 213 – 223.
- [54] Lou Y W, Yang C Z, Zhang X G, et al. Comparative study on microstructure of β – Ni (OH)₂ as cathode material for Ni – MH battery [J]. Science in China Series E: Technological Sciences, 2006, 49 (3): 297 – 312.
- [55] 姜豫皖, 杨传铮, 马丽萍, 等. MH – Ni 电池中正极材料 β – Ni (OH)₂ 微结构的对比 [J]. 中国科学 E 辑: 技术科学, 2006, 36 (5): 467 – 482.
- [56] 李佳, 杨传铮, 张建, 等. 石墨/Li (Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}) O₂ 电池充放电过程中电极材料的 XRD 研究 [J]. 物理学报, 2009, 58 (9): 6573 – 6581.
- [57] 刘孟寅, 谭明, 刘广庆, 等. 调制周期、比沉积温度对 ZrB₂/W 纳米多层膜微结构和机械性能的影响 [J]. 中国科学: 技术科学, 2011, 41 (1): 43 – 48.
- [58] 吴臣武, 黄晨光, 陈光南. 局部热载荷诱导热障涂层界面分层断裂问题 [J]. 中国科学: 技术科学, 2011, 41 (1): 49 – 54.
- [59] 常玉红, 姜进宪, 邴淑秋. 用扫描电镜技术观察交联聚乙烯的微观结构 [J]. 橡塑技术与装备, 2010, 36 (9): 33 – 36.
- [60] Monticelli O, Musina Z, Russo S, et al. On the use of TEM in the characterization of nanocomposites [J]. Materials Letters, 2007, 61 (16): 3446 – 3450.
- [61] 姚寿山, 李戈扬, 胡文彬. 表面科学与技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2005: 309 – 323.
- [62] Jacobi K. Atomic structure of InAs quantum dots on GaAs [J]. Progress in Surface Science, 2003, 71 (5 – 8): 185 – 215.
- [63] Binnig G, Rohrer H, Salvan F, et al. Revisiting the 7×7 reconstruction of Si (111) [J]. Surface Science, 1985, 157 (2 – 3): L373 – 378.
- [64] Göbel H, Jacobs L, Blanckenhagen P von. Application of the scanning force microscope in structuring and in temperature dependent analysis of Au nanostructures [J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 1997, 15 (4): 1359 – 1364.
- [65] 白春礼. 扫描隧道显微术及其应用 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1992: 133 – 150.
- [66] Israelachvili J. Intermolecular and Surface Forces [M]. San Diego: Academic Press, 1992: 122 – 127.
- [67] Vidawati S, Sitterberg J, Bakowsky U, et al. AFM and ellipsometric studies on LB films of natural asymmetric and symmetric and symmetric bolaamphiphilic archaeobacterial tetraether lipids on silicon wafers [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2010, 78 (2):

- 303 – 309.
- [68] Teixeira A C T, Brogueira P, Fernandes A C. Phase behaviour of binary mixtures involving tristearin, stearyl stearate and stearic acid: thermodynamic study and BAM observation at the air – water interface and AFM analysis of LB films [J]. Chemistry and Physics of Lipids, 2008, 1532 (2): 98 – 108.
- [69] Sabella S, Brunetti V, Vecchio G, et al. Micro/nanoscale parallel patterning of functional biomolecules, organic fluorophores and colloidal nanocrystals [J]. Nanoscale, 2009, 4 (10): 1222 – 1229.
- [70] Kuwahara S, Akita S, Shirakihara M, et al. Fabrication and characterization of high – resolution AFM tips with high – quality double – wall carbon nanotubes [J]. Chemical Physics Letters, 2006, 429 (4 – 6): 581 – 585.
- [71] Oku T, Kusunose T, Hirata T, et al. Formation and structure of Ag, Ge and SiC nanoparticles encapsulated in boron nitride and carbon nanocapsules [J]. Diamond and Related Materials, 2000, 9 (3 – 6): 911 – 915.
- [72] Yang Z X, Yu Y, Li X X, et al. Nano – mechanical electro – thermal probe array used for high density storage based on NEMS technology [J]. Microelectronics and Reliability, 2006, 46 (5 – 6): 805 – 810.
- [73] 李明辉, 曲长红, 李伊苻, 等. 水热法制备板钛矿型 TiO_2 纳米颗粒及其表征 [J]. 现代仪器, 2008, (5): 26 – 28.
- [74] 朱永法, 李巍. 不锈钢丝网上薄膜 TiO_2 光催化剂的 Raman 光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23 (3): 494 – 497.
- [75] Duan G T, Cai W P, Luo Y Y, et al. Hierarchical surface rough ordered Au particle arrays and their surface enhanced Raman scattering [J]. Applied Physics Letters, 2006, 89 (18), 181918.
- [76] 吕京美, 程璇. 多孔硅的晶态结构与表征方法 [J]. 化学进展, 2009, 21 (9): 1820 – 1826.
- [77] Hiura H, Ebbsen T W, Tanigaki K, et al. Raman studies of carbon nanotubes [J]. Chemical physics Letters, 1993, 202 (6): 509 – 512.
- [78] Kumar R, Zhou H, Stephen B C. Surface – enhanced Raman spectroscopy and correlated scanning electron microscopy of individual carbon nanotubes [J]. Applied Physics Letters, 2007, 91 (22), 223105.
- [79] 张瑞刚, 杨合情, 董红星, 等. GaN 纳米带、纳米环和 Z 字结构纳米线在金属镓颗粒上的原位生长及其发光性质 [J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2008, 38 (33): 205 – 217.
- [80] Nie S, Emory S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface – enhanced raman scattering [J]. Science, 1997, 275 (21): 1102 – 1106.
- [81] Bruno P, Bin R, Gennaro P, et al. Nanoscale probing of adsorbed species by tip – enhanced raman spectroscopy [J]. Physical Review Letters, 2004, 92 (9), 096101.
- [82] He J, Ice M, Dallek S, et al. Synthesis of nanostructured WC – 12 pct Co coating using mechanical milling and high velocity oxygen fuel thermal spraying [J]. Metallurgical and Materials Transaction A, 2000, 31 (2): 541 – 553.
- [83] Reddy K M, Rao T N, Radha K, et al. Nanostructured tungsten carbides by thermochemical processing [J], Journal of alloys and compounds, 2010, 494 (1 – 2): 404 – 109.

- [84] Zhou Xia, Mu Rui - Min, Wu Chen - Wei. Microstructure - based tensile modeling of crack growth in hydroxyapatite - carbon nanotube reinforced biocompatible nanocoatings. The third International Symposium on Computational Mechanics in conjunction with the second Symposium on Computational Structural Engineering (ISCM III - CSE II), December 5 - 7, 2011 [C], Taipei, Taiwan: National Taiwan University, 2011.
- [85] He J, Liu Y, Qiao Y, et al. Near - nanostructured WC - 18 pct Co coatings with low amounts of non - WC carbide phase: Part I. Synthesis and characterization [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33 (1): 145 - 157.
- [86] Stewart D A, Shipway P H, McCartney D G. Microstructural evolution in thermally sprayed WC - Co coatings: comparison between nanocomposite and conventional starting powders [J]. Acta Material, 2000, 48 (7): 1593 - 1504.
- [87] Muniz - Miranda M, Pergolese B, Bigotto A, et al. A Raman and AFM investigation on metal surfaces SERS - activated by silver colloidal nanoparticles [J]. Materials Science and Engineering C, 2007, 27 (8): 1295 - 1299.
- [88] 谭玉, 夏明霞, 李红星, 等. 纳米材料微结构的原位电子显微学研究 [J]. 现代科学仪器, 2008, (1): 30 - 33.

第4章 纳米薄膜生长过程蒙特卡罗模拟与薄膜残余应力

4.1 引言

对金属与其他块体等固体材料表面采用表面改性或涂镀层技术后,其表面将具有各种新的性能。现在,新型薄膜材料和薄膜制备技术已从实验室的研究阶段过渡到规模化生产阶段。新型材料的发展必然带动合成技术的进步,薄膜材料及其涂镀技术充分印证了上述观点。按照不同的薄膜制备技术可以得到不同结构的薄膜,薄膜材料按结构的不同可分为单晶体膜、多晶膜、含纳米颗粒或纤维的复合薄膜及非晶膜等。

薄膜材料的性能与其表面状态、应力大小及分布有关,而薄膜材料的表面形貌和内应力大小又是由其成膜/沉积机理以及原子团簇的结构实质所决定的。因此,对薄膜的形成过程及其内应力转化进行系统研究,有利于深刻理解纳米薄膜材料微观结构、性能及内在机制的关系,从而优化薄膜制备工艺参数及其性能。国内外近几年在薄膜材料的基础研究方面十分活跃。尽管在实验中已经能够运用先进的实验观察设备,如原子力显微镜(AFM)、扫描隧道显微镜(STM)、热原子散射技术(TEAS)、低能电子衍射技术(LEED)以及高能电子衍射技术(RHEED)等对纳米薄膜新材料的微观结构与特殊性能以及制备工艺因素之间的关系进行分析研究,但对于原子尺度的薄膜生长过程,材料、工艺,薄膜的生长模式与机制及理论模型等研究需要大量的实验研究工作来验证,而利用计算机模拟薄膜生长,不仅可以从原子尺度水平模拟原子、分子成膜的结构与行为,动态地显示薄膜生长过程,分析制备过程中环境因素对成膜的影响,用以解释实验观察的各种现象,还可以从原子、分子尺度上分析各种条件下的成膜机理和薄膜生长机制,并为调整优化制膜工艺条件,创建或补充理论依据。

薄膜生长的计算机模拟方法可分为:分子动力学方法(MD)、蒙特卡罗方法(Monte Carlo)、量子力学方法以及前两种方法的结合等。分子动力学方法的最突出问题是时间尺度非常小,通常情况下分子动力学计算的时间步长只有飞秒量级,所探讨的系统动力学过程也小于100纳秒,与之相比,蒙特卡罗方法更加简单,而且运算量小,可以计算比较大的粒子系统,因而在模拟中具有更广阔的应用。对于常用的模拟薄膜生长的蒙特卡罗方法——动力学蒙特卡罗方法(KMC),只要找到所有可能发生的事件,并获得与事件对应的所有速率,然后通过简单抽样就可以完成对薄膜生长过程的模拟。KMC方法的优点在于可以计算较大的体系和较慢的过程,这样就可以与真实的实验过程建立联系。由于薄膜

生长是一个典型的非平衡随机的原子聚集过程,它集中表现为原子在表面上的沉积、吸附、扩散、成核、生长以及原子岛之间的相互作用、兼并、失稳、退化等一系列复杂过程,因而,蒙特卡罗方法很自然地被应用于研究薄膜生长。研究者们通过建立理想化的蒙特卡罗模型,模拟薄膜的生长,从不同的方面研究了薄膜生长的微观过程。在 Bruschi 等^[1]人提出的模型中,较系统地研究了薄膜生长过程中粒子的沉积、扩散和脱附三个热动力学过程,将沉积过程与扩散及吸附过程分开来讨论,并详细考虑了薄膜生长过程中基底温度、覆盖度等影响因素,用于计算扩散速率所需要的能量势垒是利用 Voter^[2]的势能理论计算的;刘祖黎等^[3]构造的模型将沉积过程与扩散及脱附过程分开来考虑,研究了基底表面形状、粒子入射剩余能量及表面缺陷对薄膜生长过程的影响,并模拟了岛的生长与基底温度和粒子入射能量间的关系;杨宁等^[4]用原子间的 Morse 势在四方形基底网格中研究了粒子间的相互作用范围 α 值对薄膜生长的影响;魏合林等^[5]用 Morse 势计算了粒子之间的相互作用,并详细考虑了最近邻和次近邻原子的影响,计算了基底温度对岛的形貌和岛的平均尺寸的影响;叶健松等^[6]应用 Morse 势研究了粒子间的相互作用范围 α 值和粒子的行走步数对薄膜生长过程的影响,考虑薄膜在整个生长过程中三个既相互独立又相互影响的热力学过程,相互独立是指在一个蒙特卡罗步内,沉积过程、扩散过程及脱附过程是相互独立的,相互影响是指确定发生哪个过程的速率是相互影响的。我们构造了新的蒙特卡罗模型^[7,8],对薄膜生长过程表面形貌的演化进行了较系统的研究,即在新模型中考虑了薄膜生长过程中原子的三个动力学过程:原子沉积、原子扩散及原子脱附,并且认为这三个过程是相互独立的,即在同一计算步长内,三个过程依据各自的概率发生,而不是像以往的研究那样将沉积过程与扩散过程及脱附过程分开来讨论,也就是说在整个薄膜生长过程中,考虑了三个动力学过程之间的相互影响。应用该模型,我们对薄膜初期生长过程及其影响因素、薄膜生长的三维蒙特卡罗模拟进行了系统的研究。

本章主要介绍本书作者的一些近期研究成果,通过本章的学习,读者既可理解掌握纳米薄膜蒙特卡罗模拟的基础理论与知识,又能了解纳米薄膜计算机数值模拟的前沿发展方向。

4.2 薄膜生长初期的蒙特卡罗模拟

4.2.1 蒙特卡罗模型

薄膜材料的生长过程中,沉积原子主要发生的动力学过程包括:①沉积原子沉积到基底表面成为吸附原子(Adatoms)。②吸附原子的扩散,即在基底表面移动到能量相对稳定的位置。③吸附原子从基底表面脱附(Revaporation)。在应用蒙特卡罗模型来模拟薄膜生长的过程中最重要的就是要知道与上述三个动力学过程对应的速率,即沉积速率,扩散速率及脱附速率。

原子沉积速率 R_d 是指单位时间内沉积到单位基底表面的原子数^[2,3]，一般在沉积超薄膜的实验中，用单位时间所沉积的单层薄膜数来表示薄膜沉积速率 F (单位: Monolayer/second, 简称 ML/s)。在实验中，人们也常常应用覆盖度的概念，覆盖度 θ 是指已覆盖的表面格点数与表面总格点数之比。如果基底有 $M \times M$ 个格点，则覆盖度定义为

$$\theta = n/M^2 = Ft \quad (4-1)$$

式中， n 为已沉积的粒子数； t 为沉积时间，且 $n = R_d t$ 。

为了限制薄膜生长过程中产生的各向异性，我们采用六边形基底网格来模拟薄膜的生长过程，如图 4-1 所示，即一个原子周围只有六个最近邻原子。

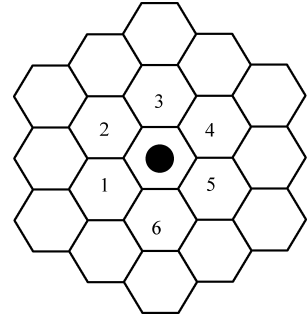


图 4-1 六边形基底网格

由于在本模型中考虑沉积、扩散及脱附为三种独立的动力学过程，并且只考虑亚单层薄膜的生长。如果发生的是沉积过程，我们就沉积一个原子于基底中的任意位置 (i, j) ，若该位置中有原子占据，则找到其周围最近邻的六个位置，看是否有空位，若有空位，则随机选择一个空位占据，若没有空位，则随机选择其周围六个位置为新位置，再重复上述

过程，直至找到一个空位。这个过程我们认为是沉积过程。当然，对于沉积过程还有不同的定义，如文献 [4]，在他们的模型中，如果沉积的原子位置已经有原子占据，则判断该位置周围是否有空位，如果有空位则扩散到该空位完成沉积过程，若没有空位，则将该原子作为第二层原子考虑来完成沉积过程。

而在发生扩散过程时，我们只随机选择一个吸附原子进行扩散，并且只允许扩散至空位。由于被选择的吸附原子受到周围原子的作用，它向周围最近邻的六个位置的扩散速率 R_h 通常表示为

$$R_h = V_h \exp(-E_{ijkl}/k_B T) \quad (4-2)$$

式中， T 为基底的温度； k_B 为玻耳兹曼常数； E_{ijkl} 为吸附粒子从位置 (i, j) 扩散到位置 (k, l) 所需的驱动能。

刘祖黎等认为在六角形格子中 $V_h = k_B T/3h$ 为基底两相对原子方向的平均振动频率，而在文献 [5] 中认为 $V_h = 2k_B T/h$ 。王恩哥则将 V_h 称为前因子，并且指出在通常的动力学蒙特卡罗模拟中选择为 $10^{12} s^{-1}$ 或者 $10^{13} s^{-1}$ ，由此可见，对于扩散前因子的选择还有必要进行深入的研究。本文在数值模拟过程中选用 V_h 为 $10^{12} s^{-1}$ 。

扩散过程中的驱动能 E_{ijkl} 包含三部分能量，即基底与吸附原子的结合能 E_{is} ，吸附原子之间的结合能 E_{ij} 以及沿着扩散方向附近原子所产生的鞍点能 E_L 。几种典型的扩散过程中的驱动能的计算如图 4-2 所示。

吸附原子的脱附速率 R_e 采用与扩散速率相近的表达式为

$$R_e = V_e \exp(-E_{ij}^e/k_B T) \quad (4-3)$$

式中， E_{ij}^e 为吸附原子从基底位置 (i, j) 脱附所需克服的势垒。

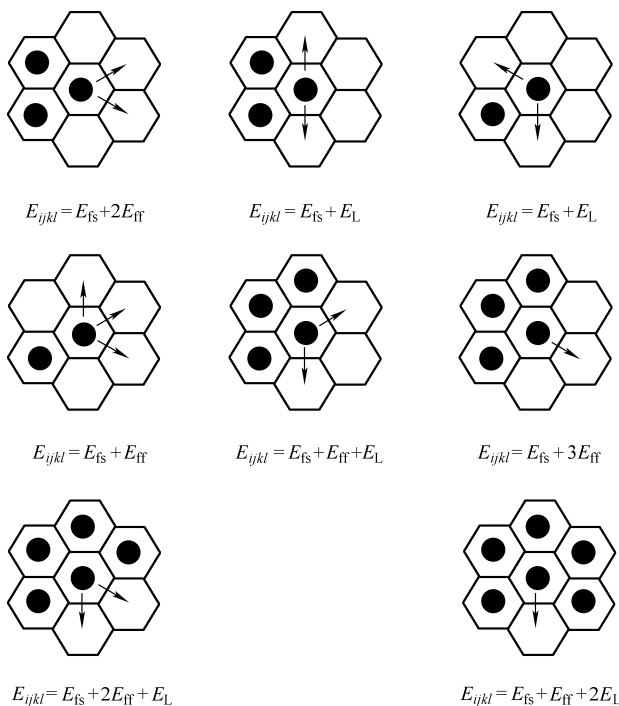


图 4-2 扩散过程中的驱动能的计算

它是由吸附原子与基底及周围原子相互作用决定的，即 $E_{ij}^e = E^e + mE_{ff}$ ，这里 E^e 为孤立的吸附粒子从基底表面脱附所需要克服的势垒。 m 为 (i, j) 位置周围最近邻六个格点中被原子占据的格点数。

综上所述，可以得到完整的模拟过程。首先沉积一个原子，计算它的扩散速率 R_h 及脱附速率 R_e ，在实验中通常沉积速率 R_d 都是给定的，因此我们在模拟中给定沉积速率 R_d 为一常数。然后产生一个随机数来判断发生哪一种动力学过程：若发生的是沉积过程，则再沉积一个原子，完成沉积过程；若发生的是扩散过程，则要根据扩散原子的扩散速率随机找到哪个原子发生扩散，并且找到扩散的方向，使得该原子跃迁一步，完成扩散过程；若发生的是脱附过程，则根据原子的脱附速率随机选择一个原子去掉，完成脱附过程。由于我们假定这三个动力学过程是独立的，因此，可以定义总的速率为

$$R = R_d + \sum_{N=1}^{NH} \sum_{k=1}^{ne} R_h^k(N) + \sum_{N=1}^{NE} R_e(N) \quad (4-4)$$

式中， NH 表示所有可能发生扩散过程的吸附原子个数； ne 为其周围六个位置中未被吸附原子占据的格点数； $R_h^k(N)$ 表示吸附原子 N 向其周围六个最近邻位置 k 扩散的速率； NE 表示所有可能发生脱附过程的吸附原子个数； $R_e(N)$ 表示的是吸附原子 N 的脱附速率。

如果发生的是沉积过程，概率为 P_d ，则按照上述的沉积过程沉积一个原子；

若发生扩散过程, 概率为 P_h , 则吸附原子跃迁一步, 在这个过程中不仅要确定发生扩散的吸附原子 N , 而且要确定 N 的扩散方向 k 。它概率为 $P_h^k(N)$; 若发生脱附过程, 概率为 P_e , 则去掉一个原子, 在这个过程中要确定发生脱附的吸附原子 N , 它的概率为 $P_e(N)$ 。发生上述过程的概率分别满足

$$P_d = \frac{R_d}{R}, P_h = \frac{\sum_{N=1}^{NH} \sum_{k=1}^{ne} R_h^k(N)}{R}, P_e = \frac{\sum_{N=1}^{NE} R_e(N)}{R}$$

$$P_h^k(N) = \frac{R_h^k(N)}{\sum_{N=1}^{NH} \sum_{k=1}^{ne} R_h^k(N)}, P_e(N) = \frac{R_e(N)}{\sum_{N=1}^{NE} R_e(N)} \quad (4-5)$$

每一步所用的时间 $\Delta t = 1/R$, 则总的时间为 $t = \sum \Delta t$ 。依据上述各式就可以完成整个薄膜生长过程中的模拟。

4.2.2 数值计算结果

本小节计算了在六边形网格基底上薄膜生长过程中岛尺寸情况。基底格点数选择为 $M \times M = 200 \times 200$, 其他参数为: E_{ff} 为 0.375eV, E_{fs} 为 0.75eV, E_L 为 0.15eV。首先研究的是沉积速率 F 对薄膜生长过程的影响, 基底温度选择为 300K, 覆盖度为 0.15, 不同沉积速率情况下薄膜的形貌计算结果如图 4-3a ~ e 所示。

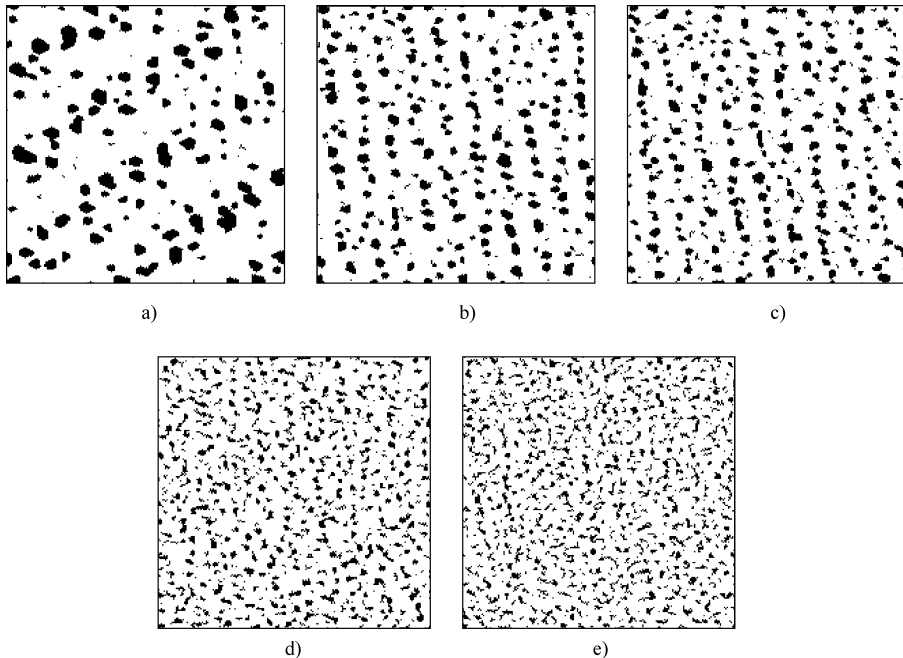


图 4-3 不同沉积速率情况下薄膜的形貌

a) $F=0.00001 \text{ ML/s}$ b) $F=0.00005 \text{ ML/s}$ c) $F=0.0001 \text{ ML/s}$ d) $F=0.0005 \text{ ML/s}$ e) $F=0.001 \text{ ML/s}$

从图4-3中可以看出,在相同基底温度及覆盖度的情况下,随着沉积速率的降低,薄膜中岛的形貌经历了从分形岛到紧致岛的变化过程。当沉积速率为 0.001ML/s 时,岛呈现分散生长,岛的个数为562个;当沉积速率为 0.0005ML/s 时,岛仍然为分散生长,岛的个数为450个;当沉积速率为 0.0001ML/s 时,岛开始团聚为紧致岛,岛的个数为260个;当沉积速率为 0.00005ML/s 时,岛进一步团聚,岛的个数为224个;当沉积速率为 0.00001ML/s 时,岛的形貌已经具有六边形的形状,岛的个数为126个。这种变化趋势与试验结果^[9]相符。

其次,研究了基底温度对薄膜生长过程的影响,此时沉积速率 F 选择为 0.0005ML/s ,覆盖度 θ 为0.3,所得的计算结果如图4-4 a~f所示。从其中可以看出,随着基底温度的升高,薄膜生长过程中岛的形貌也经历了从分形岛到紧致岛的变化过程。当温度 $T=250\text{K}$ 上升为 $T=270\text{K}$,分形岛的枝簇变大,当温度 $T=290\text{K}$ 上升为 $T=310\text{K}$ 时,岛进一步团聚,呈现拟分形生长,当温度升高到 $T=330\text{K}$ 时,岛的形貌完全变为紧致岛,随着温度的进一步升高,岛的形貌没有太大变化,只是岛的尺寸变大。这不仅与试验结果^[9,10]相符,而且与其他的模拟方法得到的结论一致^[1,3,4]。

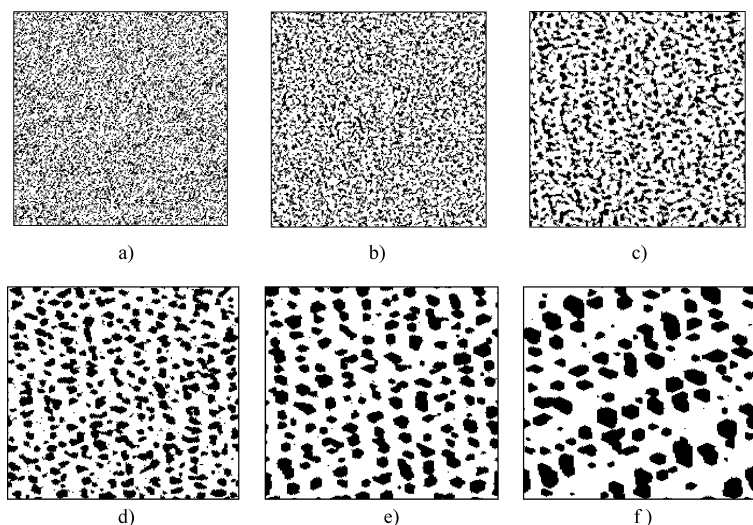


图4-4 不同基底温度情况下薄膜的形貌

a) $T=250\text{K}$ b) $T=270\text{K}$ c) $T=290\text{K}$ d) $T=310\text{K}$ e) $T=330\text{K}$ f) $T=350\text{K}$

最后,我们研究了薄膜的生长过程随着覆盖度 θ 变化的情况,此时的基底温度选择为 $T=300\text{K}$,沉积速率 F 为 0.0005ML/s 。所得到的计算结果如图4-5a~f所示。

从图4-5中可以看出,在给定的这种生长条件下,薄膜的生长过程分别经历了吸附原子、临界岛的形成、原子团的长大、迷津结构的形成和连续成膜等几个阶段。这也与杨宁等^[4]应用Morse势的计算结果相一致。

由上面的研究可知,薄膜初期的整个生长过程可通过构造亚单层薄膜生长的

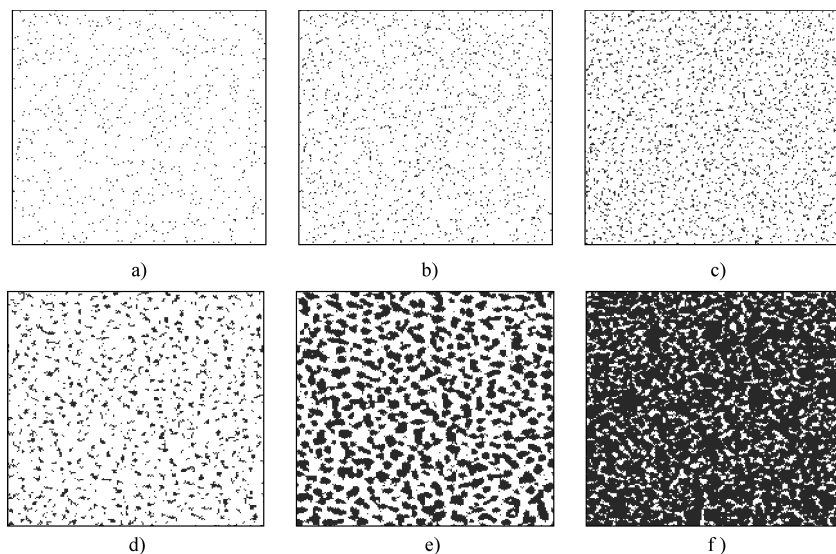


图 4-5 不同覆盖度情况下薄膜的形貌

a) $\theta = 0.01$ b) $\theta = 0.04$ c) $\theta = 0.08$ d) $\theta = 0.1$ e) $\theta = 0.4$ f) $\theta = 0.8$

蒙特卡罗模型来模拟，该模型中的三个动力学过程既是相互独立又是相互影响的。上述模型的模拟结果表明：在基底温度及覆盖度相同的情况下，沉积速率较高时形成分形岛，沉积速率较低时形成紧致岛；当沉积速率及覆盖度相同时，随着基底温度的升高，薄膜生长过程中岛的形貌从分形岛逐渐变为紧致岛。模拟结果与已有实验及应用 Morse 势的计算结果相一致。

4.3 薄膜生长的三维蒙特卡罗模拟

基于薄膜生长初期的蒙特卡罗模拟，我们通过控制沉积时间模拟了实际的薄膜生长过程。依据 4.2 节中提及的蒙特卡罗模型就可以完成整个薄膜生长过程中的模拟。在本节的计算过程中忽略了脱附所造成的影响。六边形基底格点数选择为 $N \times N = 50 \times 50$ ，分别计算了不同薄膜原子之间的相互作用能对薄膜三维生长形貌的影响。其他参数为：沉积速率 F 为 0.00001 ML/s ， E_{fs} 为 0.75 eV ， E_L 为 0.15 eV ，基底温度选择为 300 K ，计算结果如图 4-6 所示。

从图 4-6 中可以看出，薄膜的生长方式随着薄膜原子之间的相互作用能发生显著变化，当薄膜原子间的相互作用能为 0.5 eV 时，薄膜的生长方式为典型的层状生长。随着薄膜原子间相互作用能的增加，薄膜的生长方式逐渐向岛状生长方式转变。当薄膜原子间的相互作用能为 1.0 eV 时，且沉积的原子覆盖度为 2 层原子时，与基底材料接触的薄膜原子层几乎被所有原子占据，后续的生长方式为层岛状生长。而当薄膜原子间的相互作用能为 1.5 eV 时，直到沉积的原子覆盖度为 3 层原子时，薄膜材料的最底层原子位置才被完全占据。这也从另一个侧面表明当薄膜原子之间的相互作用能较大时，薄膜的生长方式趋向为岛状生长，并

且随着薄膜原子间相互自由能的增加,薄膜表面的粗糙度也增大,这与 Ozawa 等人应用 Morse 势所模拟的结果相同^[11]。

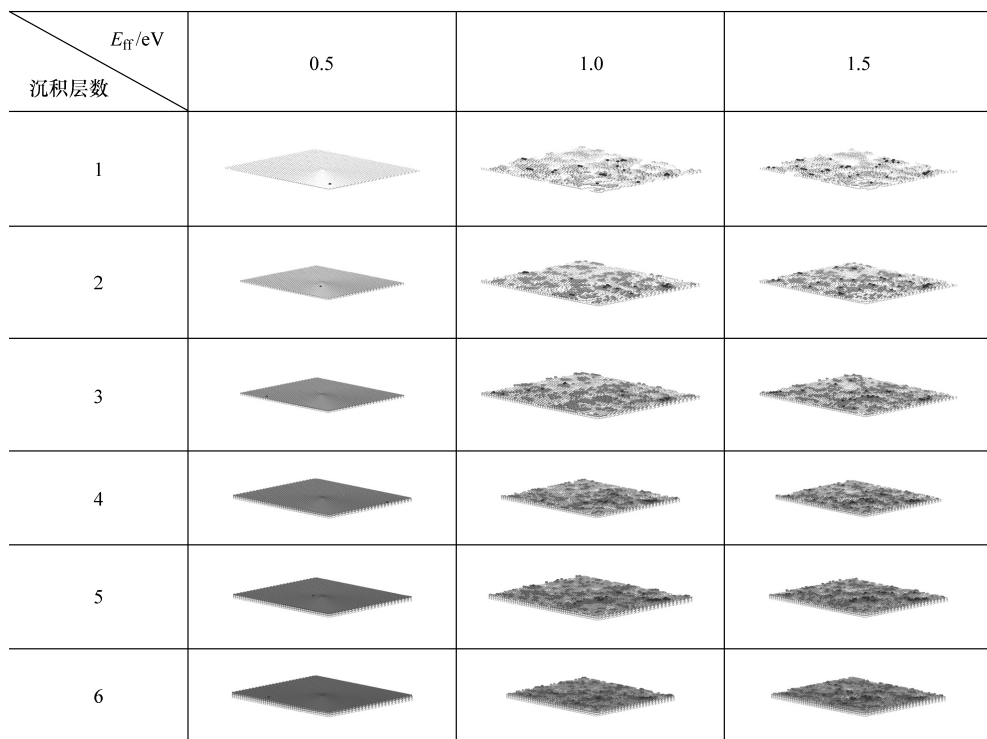


图 4-6 薄膜原子间不同相互作用能情况下薄膜生长的形貌

其次,研究了相同薄膜及基底材料情况下薄膜的生长形貌受基底温度的影响情况。沉积速率 F 为 0.00001ML/s ,薄膜与基底原子间的相互作用能 E_{fs} 为 0.75eV ,扩散的鞍点能 E_L 为 0.15eV ,薄膜原子间的相互作用能 E_{ff} 为 1.5eV 。所得的计算结果如图 4-7 所示。

从图 4-7 中可以看出,随着基底温度的升高,薄膜生长过程中各层的原子分布越来越规则。当基底温度为 200K 时,由于扩散能力低,薄膜生长主要由沉积过程控制,表现为局部原子之间层数变化的剧烈;当基底温度为 400K 时,生长的初期薄膜为四个孤立的岛,在四个孤立的岛上面分布有稀疏的原子,后续的生长主要表现为填充空位及在已有的岛上以岛状生长方式生长;当基底温度为 600K 时,由于此时原子的扩散能力高,不仅表现在扩散时间长,且扩散距离大,生长的初期薄膜仅有两个孤立的岛,在孤立岛上分布有片状的原子层,且在整个生长过程中,各层的原子均表现为聚集状生长,表面相对规则。在薄膜生长的最初几层薄膜的表面粗糙度随着沉积层数的增加而增大,但后续的沉积过程对粗糙度影响不大。与图 4-6 中第三列图相比,虽然薄膜与基底原子的相互作用能相同,但随着温度的变化,薄膜的生长方式也发生了变化,从岛状生长转变为层岛状生长,也就是说基底温度与薄膜原子之间的相互作用能对薄膜的生长方式具有

相反的影响。与四边形基底上的薄膜生长不同，随着温度的升高，薄膜趋向于层状生长，而不是出现大棱台^[12]。这与分析温度对 ES 势垒的影响结果是一致的^[13]。

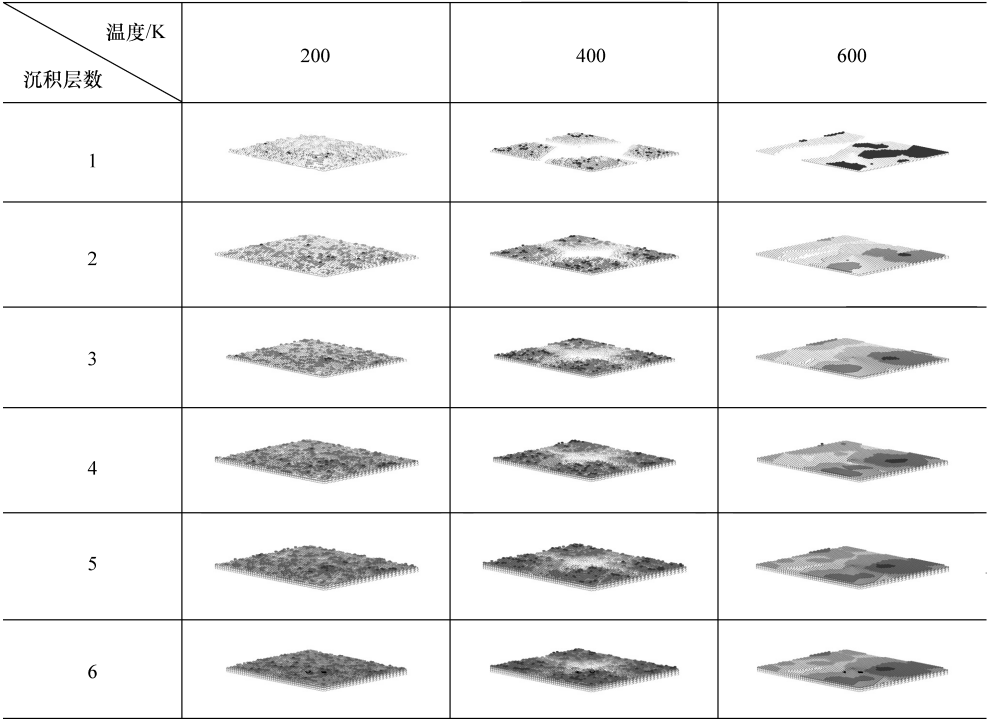


图 4-7 不同基底温度情况下薄膜生长的形貌

最后我们研究了沉积速率对薄膜的生长过程的影响，此时的基底温度选择为 $T=300\text{K}$ ，其他的参数同样取为薄膜与基底原子间的相互作用能 E_{fs} 为 0.75eV ，扩散的鞍点能 E_{L} 为 0.15eV ，薄膜原子间的相互作用能 E_{ff} 为 1.5eV 。所得到的计算结果如图 4-8 所示。

从图 4-8 中可以看出，沉积速率对薄膜的生长形貌有显著影响，随着沉积速率的降低，薄膜表面的粗糙度减小，并且生长逐渐由岛状生长转变为层状生长。当沉积速率为 0.01ML/s 时，沉积在薄膜上层的原子稀疏地分布于薄膜表面，而伴随着沉积速率的降低，薄膜表面的原子逐渐转变为以聚集态分布，岛的外缘较规则。而薄膜的后续生长过程则是在初期形核的基础上通过扩散及沉积生长。

综上所述，在六边形基底网格上薄膜生长的三维蒙特卡罗模型中的三个动力学过程是相互独立的，但在整个生长过程中又是相互影响的。薄膜原子间的相互作用能显著影响薄膜的生长方式：当薄膜原子间的相互作用能大于薄膜原子与基底原子的相互作用能时，薄膜以岛状方式生长；而当薄膜原子间的相互作用能小于薄膜原子与基底原子之间的相互作用能时，薄膜以层状方式生长。基底温度对薄膜生长方式的影响与薄膜原子间相互作用能对生长方式的影响相反：当基底温

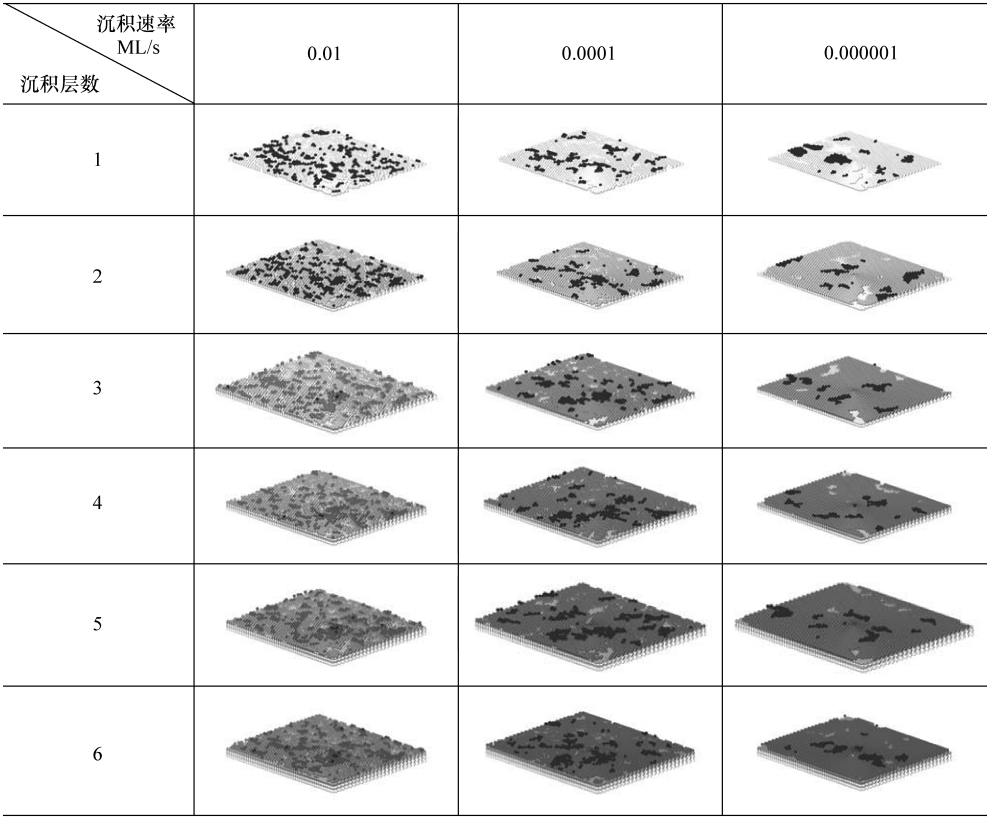


图 4-8 不同沉积速率情况下薄膜生长的形貌

度较低时，薄膜的生长方式为岛状生长；当基底温度较高时，薄膜的生长方式为层状生长。沉积速率对薄膜生长的影响与基底温度对薄膜生长的影响相反：当沉积速率较低时，薄膜的生长方式为层状生长；而当沉积速率较高时，薄膜的生长方式倾向于岛状生长。

4.4 薄膜残余应力

薄膜残余应力包括薄膜内应力（本征应力、热应力）及外部应力^[14]。功能涂层的力学性能主要受四种残余应力的影响：膜生长应力、几何约束应力、热梯度应力以及工作应力。薄膜生长过程中产生的内应力，与几何形状限制引起的应力不同：一方面生长应力是由于化学反应、相转变、高能粒子轰击等原因造成的；另一方面当涂层/基体复合材料在较高温度沉积且冷却到室温时，由于在涂层与基体之间存在着不匹配的热膨胀，就会导致热应力的产生。外部应力是由于涂层/基体体系变形、承受外加应力以及环境影响所产生的。薄膜材料在制备过程中由于薄膜生长及基体/薄膜材料热失配，不可避免地产生内应力，而内应力反过来又是影响薄膜性能的重要因素，因此对于薄膜在生长过程中内应力演化的

研究就显得格外重要。本节就目前国内外关于薄膜生长过程中内应力的演化进行详细介绍,并在此基础上详细讨论薄膜内应力的产生机理及各种描述内应力产生的理论模型。

4.4.1 薄膜生长过程中内应力的实验测量方法

到目前为止,可用的实时测量薄膜在沉积过程中的内应力的实验方法主要有两类^[15],一类是通过测量薄膜所沉积的基底的弯曲来测量薄膜内的应力^[10],另一类是通过衍射的方法来测量薄膜的应变,进而得到内应力^[16]。对于第一类方法,经常采用将基底做成悬臂梁结构,然后使薄膜材料在其表面沉积。若薄膜材料的厚度 t_f 小于基底材料的厚度 t_s ,则有薄膜内每单位宽度上的力 F_f 与基底的曲率 $1/R$ 成正比,即 Stoney 公式^[17,18]

$$F_f = \sigma_f t_f = \frac{1}{6} \frac{E_s t_s^2}{1 - \nu_s} \frac{1}{R} \quad (4-6)$$

式中, E_s 和 ν_s 分别为基底材料的杨氏模量和泊松比, σ_f 为薄膜内的应力。

通常正的薄膜力或者薄膜应力表示薄膜受拉伸作用,即此时薄膜内的晶格常数大于未受力材料的晶格常数。相反,当薄膜受压缩时,力及应力为负值,此时薄膜内的晶格常数小于未受力薄膜材料的晶格常数。值得注意的是,上述的 Stoney 公式仅适用于基底材料为各向同性材料,当基底材料为单晶材料时,作为近似算法,可以将上式中的基底的杨氏模量取为沿着基底长轴方向的模量。对于第二类测量方法,由于需要预先知道薄膜材料的本构关系,而在实际薄膜沉积过程中,这个关系很难得到,所以在实际中应用较少^[15]。

4.4.2 薄膜生长过程中的本征应力 (Intrinsic Stresses)

薄膜的内应力主要由两部分组成,即本征应力和热应力,其中对于热应力的认识已经得到研究者的共识。薄膜内的本征应力是指不考虑薄膜生长过程中受外力及由基底与薄膜材料不同热膨胀系数所导致的热应力,仅指薄膜在生长过程中由于薄膜与基底的界面或者薄膜材料内部结构变化所产生的应力^[19]。无论薄膜以什么样的生长方式生长都包括不同的生长阶段,即从非连续的薄膜到连续薄膜的过程,因此很难用一个单一的模型来描述薄膜生长过程中的本征应力的演化。

Abermann 及其合作者^[20-26]在这方面做了开创性的工作。他们的研究成果表明,薄膜内的应力的演化过程依赖于薄膜材料沉积过程中原子的迁移能力,根据原子迁移能力的高低, Abermann^[24]将应力的演化曲线分成两类,一类是高熔点材料,即材料具有低的迁移能力,薄膜内的应力随薄膜厚度的变化始终为拉应力,而对于低熔点材料,即材料具有高的迁移能力,此时薄膜内的应力值较小,并且先出现拉应力,随后为压应力。同时他们也给出了产生压应力或者拉应力的根源,他们认为此时的压应力为由与表面应力相关的 Laplace 压力产生的,如图 4-9 所示^[19]。Shull 和 Spaepen^[27]在研究室温沉积 Cu 薄膜时发现,在沉积的初始阶段薄膜内的应力为压应力,随后转变为拉应力,最后达到稳定的压应力。典

型的高迁移能力的薄膜材料在生长过程中的内应力曲线示意图如图 4-10^[19]所示。从图中可以看出薄膜内应力的演化规律：初始阶段为压应力，且压应力不断变化，然后产生拉应力，当拉应力达到最大值时，薄膜内应力逐渐变为压应力且应力增量近乎保持恒定。这里需要指出的是，当薄膜没有成为连续的膜之前，薄膜厚度定义为一个连续薄膜的厚度，这个连续薄膜的质量与实际的非连续膜的质量相同。Friesen 和 Thompson^[28]在研究 Cu 薄膜时发现，当薄膜的厚度小于单层厚度的 1/10 时，薄膜内的应力可达到 1GPa，并且薄膜内的应力在沉积停止及恢复过程中可逆向变化，他们认为这种应力的可逆变化主要是由于沉积原子与表面相互作用的结果。

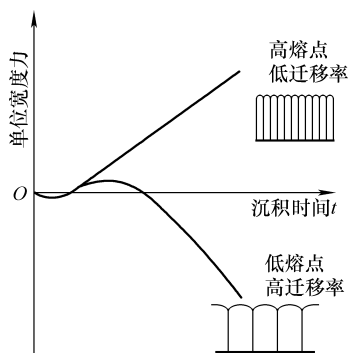


图 4-9 不同薄膜内单位宽度力的典型演化曲线

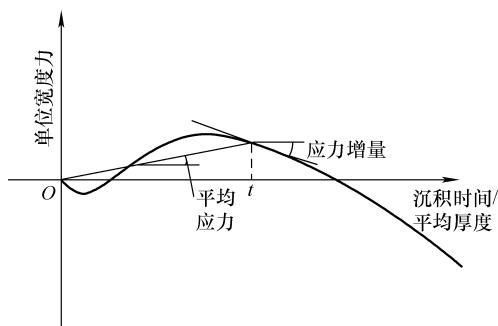


图 4-10 任意时刻薄膜内的应力及应力增量

由于薄膜在沉积的初始阶段是薄膜材料在基底表面的形核过程，此时薄膜的应力是由形核的表面能与晶核及基底的界面能共同作用的结果。若沉积的薄膜原子与基底材料的界面能较小，此时由于薄膜原子表面能的作用，薄膜原子聚集在一起，整体在基底上扩散，此时并不会产生基底材料的弯曲变形；反之，若界面能较大，则会观测到基底材料的弯曲（见图 4-11）。

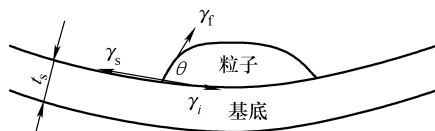


图 4-11 表面及界面应力作用导致的基底弯曲

对于固体表面来说，必须强调表面自由能及表面应力这两个重要概念的差别^[29,30]。表面自由能 γ 是指在常温、常体积及等化学势条件下产生一个新的单位表面所需要的可逆功，而表面应力 f_{ij} 则为张量，它是为了维持外表面平衡对单位表面施加的力，它与表面自由能有如下的关系

$$f_{ij} = \gamma \delta_{ij} + \partial \gamma / \partial \varepsilon_{ij} \text{ 或 } f = \gamma + \partial \gamma / \partial \varepsilon \text{ (对于各向同性表面)} \quad (4-7)$$

式中， δ_{ij} 为 Kronecker 函数， ε 为表面应变。

沉积初期薄膜材料由于表面能的作用还会对晶粒内部晶格尺寸产生影响。当晶粒的尺寸较小时，晶粒内部晶格尺寸较小，随着晶粒的尺寸增加，内部的晶格尺寸也增加。在这个阶段晶粒内部压力满足 Laplace 方程，即

$$P = -2f/R = K(\delta V/V_0) \approx 3K\delta a/a_0 \quad (4-8)$$

式中, f 和 R 分别为晶粒的表面张力及尺寸; a_0 及 δa 分别为正常体积单晶晶格的尺寸及在压力 P 作用下晶粒内晶格尺寸与正常体积单晶晶格尺寸的差异; V_0 及 δV 分别为相应的体积及体积变化; K 为晶粒的体积模量。

由此也可以得到晶粒内晶格尺寸 a 随晶粒尺寸 r 的变化规律, 即

$$a(r) = a_0 [1 - 2f/(3Kr)] \quad (4-9)$$

由于晶粒表面对基底作用是通过表面应力及晶粒与基底的界面应力来实现的, Spaepen^[19]指出对基底材料的弯曲变形来源于两个方面的因素, 一是由于晶粒内部的压力导致的弯曲, 这是主要因素, 它导致的基底材料的曲率 κ 满足方程 $\kappa_1 = -4f\sin^2\theta / (t_s^3 E_s)$, 其中, θ 为晶粒与基底材料的浸润角, E_s 及 t_s 分别为基底材料的杨氏模量及厚度。二是由表面应力 f_s 及界面应力 f_i 引起的, 它满足方程 $\kappa_2 = 6(f_s - f_i - f_j \cos\theta) / (t_s^2 E_s)$ 。综上所述, 即使是在成膜的初始阶段, 人们对应力的产生机理也并不完全一致, 如 Abermann 的 Laplace 压力机理及 Cammarata 等^[31]的闭锁应力机理。

随着薄膜沉积过程的进行, 每个独立的晶粒会融合在一起, 组成连续的薄膜, 大量的研究表明^[18], 当薄膜完全连续时, 薄膜内的压应力达到最大值。在晶粒合并的过程中, 不仅会产生应力而且会使应力释放^[32], 合并过程中的拉应力产生可能有两种机理^[18]: 一种是由于薄膜生长所引起的, 也就是说由于薄膜晶界的原子密度小于晶粒内的原子密度, 晶粒的生长主要是用来填充晶界^[32]; 另一种机理是由已经沉积的薄膜材料原子的扩散所引起的, 也就是说使得空位或者缺陷消失^[18]。很明显这两种机理均是由于薄膜生长的非平衡本质所引起的。

考虑晶粒合并过程中的应变能变化及晶界能的变化, Chaudhari^[32]给出了一个定量的模型来计算薄膜在晶粒合并过程中的内应力。对于典型的金属薄膜, 在初始晶粒尺寸小于 1.3nm 时计算的临界应力为 $6 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ ($1 \text{ dyn/cm}^2 = 0.1 \text{ Pa}$), 应力计算公式为

$$\sigma = \frac{2E}{1-\nu} \Delta L \left(\frac{1}{d_0} - \frac{1}{d} \right) \quad (4-10)$$

式中, ΔL 为单位面积晶界上理想晶体与含晶界的晶体的体积差; d_0 及 d 分别为初始及终了状态时的晶粒平均尺寸, 并且应用 Au 薄膜的实验数据得到的值为 0.1nm。

当然, 在实际情况下, 由于应力的释放, 不可能达到这么高的值。Doerner 和 Nix^[18]基于 Chaudhari 的理论进一步分析了晶粒生长过程中应力的动态变化, 包括成膜过程中空位及缺陷的影响, 并且得到了驱动晶界运动的压力差。Hoffman^[33]也认为拉应力的产生是由于晶粒外表面受拉伸形成晶界引起的。此时, 由于两个孤立的晶粒外表面形成晶界会产生能量的降低, 正是这个能量差促使晶粒合并。Nix 和 Clemens^[34]将这种晶粒合并过程看作为裂纹的闭合过程, 从而提出了一个模型来计算此时的内应力。应力的表达式为

$$\sigma \left[\left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) E \frac{(2\gamma_s - \gamma_{gb})}{r} \right]^{1/2} \quad (4-11)$$

式中, E 及 ν 分别为材料的杨氏模量及泊松比; γ_s 及 γ_{gb} 分别为晶粒的表面自由能及晶界能; r 为晶粒的半径。

应用该表达式计算的结果比实验测定的结果高很多^[34-36], 这是由于他们没有考虑晶粒在合并过程中的应力释放, 包括晶粒在基底材料表面的滑移, 不同晶粒形状在不同时间内的合并及晶体内部的缺陷运动等。应用有限元方法, Seel 等^[36]重新计算了晶粒合并过程中的能量变化, 并且得到了总能量的最小值与晶粒合并高度存在一定的关系。在他们的模型中, 应力的释放采用如下的表达式

$$\dot{\sigma} = -\frac{C_0}{t^3} \sigma \exp(-Q/kT) \quad (4-12)$$

式中, C_0 为仅与材料相关而与温度及应力无关的常数; σ 为薄膜内的平均应力; t 为薄膜的厚度; k 为玻耳兹曼常数; T 为温度; Q 为考虑晶界及表面扩散的驱动力。

晶粒合并过程中的应力可以表示为

$$\sigma = \frac{q(2\gamma_s - \gamma_{gb})}{r} \quad (4-13)$$

式中, q 为常数, 大小在 1~10 之间; 其余参数的物理意义与 (4-12) 式相同。

Freund 和 Chason^[37]应用 Hertz 弹性接触理论研究的一维、二维及三维晶粒的合并过程, 并且得到了与 Seel 等模型^[36]相似的结论, 在他们的模型中, $q = 2$ ^[35]。同样, Suh 等^[38]基于不同的接触力学模型来研究晶粒的合并过程, 并且详细讨论了应用各种接触模型的计算结果。由于在实际的薄膜生长过程中, 晶粒在合并过程中的大小及形状不同, 并且在时间上是随机的, 应力的产生在同一时间包含不同的机理。针对这样的问题, Hearne 等^[39]通过控制薄膜晶粒的生长形状从而详细研究晶粒合并过程中的拉应力。针对 Stoney 公式在测量薄膜内应力的局限性, Freund 等^[40]提出了一个模型来测量薄膜的内应力, 基于这个模型测量了半圆柱晶粒合并过程中的内应力, 并且证明了 Freund 和 Chason 模型及 Seel 等的模型与实验结果吻合得很好。Zhang 等^[41]分析了 Stoney 公式和基于 Stoney 公式基础上的各种修正方法及其他近似方法在描述单层薄膜残余应力时的误差, 指出了各类方法的适用范围。考虑薄膜和基底的边缘效应, 他们又提出了一个具有封闭解的模型来描述薄膜的法向应力及薄膜与基底的界面应力^[42]。

当薄膜成为连续的薄膜时, 对于原子移动能力较高的材料, 如铜和银, 薄膜内的应力又转化为压应力, 并且逐渐达到一个定值, 如图 4-10 所示。这个定值在 100MPa 数量级, 而材料的双轴模量在 100GPa 数量级, 也就是说每 1000 个原子可以有一个原子发生畸变^[19]。Chason 等^[43,44]构造了一个模型来模拟在该阶段的应力变化, 他们认为在这个阶段产生的压应力主要是由于在薄膜沉积过程中的薄膜表面非平衡状态所引起的。在他们的模型中, 应力的可逆变化是由于表面及晶界的能量差所引起的, 随着沉积过程的进行, 这个能量差导致沉积的原子不

断地填充晶界；反之，当沉积停止时，晶界处的原子又移动至薄膜表面，从而实现这个阶段薄膜内应力的可逆变化，其一维薄膜内应力的表达式为

$$\sigma = \sigma_i - \sigma_0 N_{gb} \left(\frac{a}{h} \right) \quad (4-14)$$

式中， σ_i 为晶粒合并过程中的拉应力值； σ_0 为晶界处每进入一个原子所产生的压应力值； N_{gb} 为进入或者离开晶界的原子数，它是一个与表面能和界面能差相关的函数，并且随着沉积过程的进行而不断变化， a 为原子间距， h 为薄膜厚度。

最终稳定的内应力值为

$$\sigma_s = \frac{\sigma_i R - \sigma_0 [(\Delta\mu_0 + \delta\mu_s)/kT]}{R + (\sigma_0 \Omega/kT)} \quad (4-15)$$

式中， $\Delta\mu_0$ 为非生长条件下薄膜表面与晶界的能量差； $\delta\mu_s$ 为由于沉积的粒子数产生的表面自由能的增加； k 为玻耳兹曼常数； T 为温度； R 为描述生长速率的量； Ω 为沉积原子的体积。

但是，Koch 等^[45]最近通过铁薄膜的实验证明了这种产生压应力的机理在整个应力的产生过程中所占的比例很小，并且通过薄膜合并成连续薄膜之前的毛细现象得到证实。而 Friesen 与 Thompson 在随后的同一杂志上发表一篇关于 Koch 等文章的评论^[46]，他们认为 Koch 等的结论有几个缺点。首先，他们认为晶粒生长过程中可逆的内应力变化并不是由于生长过程中断导致的再结晶过程，因为再结晶过程及晶粒生长是不可逆的^[27]。其次，对于应力的可逆变化是由晶界迁移所产生的机理也是不可信的。最后，Koch 等应用表面能而不是应用表面应力来计算岛合并之前的内应力也是有误的。

我国学者在这方面的研究也进行了大量的工作。基于凝聚体改进的 TFD (Thomas, Fermi 及 Dirac) 模型及弹性力学方法，程开甲先生等从一个全新的视角分析了薄膜内应力的产生机理，指出本征应力起源于薄膜材料与基底材料在界面处的电子密度差，给出了理论上计算连续薄膜内应力值的方法^[47]，并且证明了薄膜内应力产生的机制是微观表面电子密度连续，这也提供了一种降低薄膜材料内应力的方法，即降低薄膜与基底材料的表面电子密度差。刘继峰等^[48]在对 CoSi_2 薄膜的研究中证实了这一点，由于 B 的表面电子密度高于 Si，他们在 Si 基底中掺杂不同浓度的 B 以改变基底与薄膜材料的电子密度差来制备多晶 CoSi_2 薄膜，实验结果表明，高掺杂 B 的 p 型 Si 基底上形成的 CoSi_2 薄膜中的内应力低于低掺杂 B 的 Si 基底上形成的 CoSi_2 薄膜。在实验测量薄膜的内应力方面，陈焘和罗崇泰^[49]详细介绍了国内外薄膜应力实验的研究进展，并且讨论了控制薄膜应力的几种方法。钱劲等^[50]通过微梁实验证明了薄膜内的应力并不是均匀的，而是沿厚度方向梯度分布的。邵淑英等^[51]则从几个方面介绍了薄膜应力，包括：产生机制、释放机制、控制技术 & 测量技术。

综上所述，薄膜生长过程是一个复杂的物理化学过程，不同材料的薄膜具有不同的生长方式，而不同的生长方式又会导致不同的内应力状态，需要不同的模

型来描述。关于内应力的产生机理及其演化过程,人们并没有完全达成一致的观点,而薄膜内应力又是影响薄膜材料性能的重要因素。因此,在这个领域还有许多工作可以进行研究。

4.4.3 薄膜/涂层热应力

如前所述,由于温度变化和涂层/基体材料体系热膨胀系数的差异引起的热应力称为残余热应力。本节以陶瓷涂层/金属基体体系为例,主要介绍残余热应力的产生及其对涂层/基体体系力学行为的影响。当陶瓷-涂层双层材料体系从高温沉积温度冷却时,残余热应力的产生如图4-12所示^[52]。当温度变化时,不同层材料膨胀或收缩性质的差异导致了每层厚度方向残余应力的变化。在涂层与基体之间的界面处存在着剪应力,引起涂层/基体体系的收缩、伸长或弯曲变形。在远离界面的陶瓷涂层区域,由于陶瓷材料的热膨胀系数较小,以及金属层的拉伸^[53-55],陶瓷层中面内应力(平行于界面的应力)为典型的压应力。在陶瓷涂层中的拉伸残余应力产生垂直的微裂纹,同时压应力有助于促进微裂纹沿界面的扩展。当涂层/基体界面存在缺陷,且当面内压应力超过临界值时,涂层就会发生弯曲。在拉伸条件下,陶瓷层中预先存在的缺陷将衍变成穿过整个涂层厚度的贯穿型裂纹,这些裂纹沿界面产生剪切应力,从而导致涂层脱粘。因此,陶瓷层的开裂或界面脱粘将影响具有功能涂覆层部件的整体力学性能^[56,57]。

由于热应力对涂层的力学性能有很大影响,因此有必要通过实验和模拟定量分析热应力,以确保涂层应用的可靠性。为了获取涂层材料制备时的残余应力分布,并探讨成分梯度和不同涂层厚度对残余应力的影响,常采用有限元分析方法对热障复合涂层或功能梯度材料进行热应力模拟^[58,59]。为了提供设计优良性能涂层系统的方法,对涂层结构建立相应的热应力分析模型是非常重要的^[55,57,60],且要模拟经过热加工制造或热循环后的涂层结构中的温度梯度,应对三维非稳态热传导方程进行数值求解。在没有温度梯度和均质材料的情况下,可以使用式(4-16)计算由于温度变化和热膨胀系数不匹配而产生的热应力^[52],在涂层厚度远小于基体厚度时,该公式为

$$\sigma_c = \frac{E_c(\alpha_s - \alpha_c)\Delta T}{(1 - \nu_c) + \frac{2t_c E_c}{t_s E_s}(1 - \nu_s)} \approx \frac{E_c(\alpha_s - \alpha_c)\Delta T}{1 - \nu_c} \quad (4-16)$$

式中, α_c 、 α_s 分别是涂层和基体的平均热膨胀系数; ν_c 、 ν_s 分别是涂层和基体

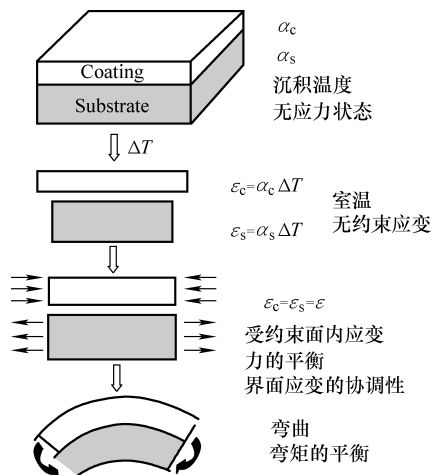


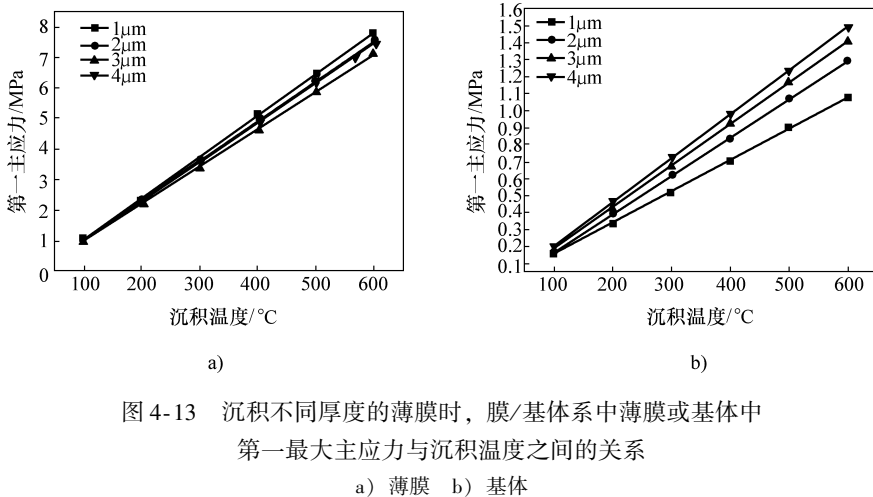
图 4-12 金属基体上沉积的陶瓷涂层中产生的残余热应力总体模型

材料的泊松比； t_c 、 t_s 分别是涂层和基体的厚度。

由式 (4-16)，我们可以发现，随涂层厚度的增加，热应力减小，而当两种材料热膨胀系数差异增大时，膜中热应力急剧增大。因此，为了减少热应力，涂层材料的热膨胀系数应尽量接近基体材料的热膨胀系数。

由于第一主应力由热应力引起，因此，它与热应力的变化趋势相同。根据有限元的分析结果，无论是在涂层或基体中，第一主应力与沉积温度都呈线性关系，如图 4-13^[61] 所示。因此，较高的沉积温度将提高膜/基体系的应力水平。在较高的热应力作用下，裂纹等缺陷将会发生扩展，并导致膜/基体系失效。

众所周知，当沉积温度较低时，表面吸附原子只能发生有限程度的扩散。因此，在沉积过程中，由于吸附原子的较低扩散能力，薄膜中将会引入更多的诸如位错、空穴等缺陷，薄膜因此也会产生应力集中，膜/基体系在同样的条件下发生失效的概率增加。另一方面，较低的沉积温度能够减少膜/基体系的热应力，有利于提高系统的稳定性。因此，沉积温度的确定应基于对膜/基体系性能的综合考虑。然而，在有些沉积方法中，如阴极电弧沉积技术^[62]，表面吸附原子的能量和扩散能力，远远高于正常值因此这类沉积薄膜的缺陷密度将在一定程度上减少，而相应的膜/基体系将具有优良的性能。



4.5 纳米薄膜模拟存在的问题与发展方向

纳米薄膜在许多领域有着重要的应用，如制样或构件等可以通过在其表面上沉积薄膜或涂层改善自身的热性能^[63]、力学性能^[64, 65]，以及光学^[66, 67]和化学性质^[65]等。其中，膜/基体系的力学性能尤为重要，这是因为只有膜/基体系保持强有力的结合时，膜才能发挥作用。一般来说，界面是膜/基体系的较弱结合部分^[68]，即使在工具钢表面的硬质薄膜，脱层也是涂覆部件在高接触应力作用下的一种常见失效模式。在多数情况下，膜/基体系的失效是由于膜与基体之间弱的结合界面引起的^[69]。此外，由于薄膜与基体性能差异（如不匹配的热膨胀

和增长机制)而引起的高残余应力^[68],也可能造成薄膜的脱层和内聚断裂。因此,对薄膜生长过程中残余应力的研究一直是许多研究者感兴趣的课题。

已有很多研究报道了对膜/基体系残余应力的研究成果,且对某些问题进行了系统的阐述。孙兆奇与申雁鸣^[70,71]发现,薄膜厚度对残余应力大小有影响,他们还试图寻找膜残余应力与膜厚度之间的关系。Kwang^[72]研究了表面平均粗糙度与临界划痕载荷之间的关系,发现薄膜与基体之间的结合强弱受到膜表面形貌和表面粗糙度的影响。然而,人们很少注意到基体表面粗糙度对界面结合力及界面应力分布的影响。Han与Zhou等^[61]基于简化的二维模型和有限元分析,研究了沉积温度、薄膜厚度和基体表面粗糙度对第一主应力大小及其分布的影响。结果表明,第一主应力随沉积温度的升高而增加。当基体表面粗糙度增大时,膜中第一主应力以较慢的速率增加,而基体中的应力则快速增加。随着薄膜厚度的增加,膜中第一主应力缓慢减小,而基体中的情况正好相反。基体表面粗糙度的增大,导致了膜/基体系中第一主应力的不均匀分布。这些研究结果可作为薄膜沉积实验工艺优化的参考,但还需要薄膜的力学性能实验加以佐证。除了薄膜残余应力及其相关因素影响规律的研究,有关薄膜沉积过程的热动力学、薄膜微/纳米尺度力学行为以及薄膜脱附开裂失效等研究方向也需进一步大力发展。

在薄膜生长模拟方面,分子动力学与蒙特卡罗模型虽然已广泛地应用于薄膜生长模拟,尤其是团簇生长,但仍有相当大的局限性。首先是建立分子动力学模型的关键在于粒子之间作用势及其参数的获得,尤其是多元化合物的作用势非常难以确定。因而该类型模型是否能成功地模拟薄膜生长,粒子之间的作用势将是首要的问题。再有对边界条件的选择以及对粒子运动轨迹积分方程的求解也是模型实现的关键。

从目前国内外研究动态来看,绝大多数是模拟研究基于单组分的金属及部分合金薄膜,而对于多元化合物薄膜生长的计算机模拟研究还较少^[73]。分析原因主要有:缺乏适用于多元薄膜生长的模型和模拟方法;缺乏适用于多元化合物中原子与原子、分子与分子之间的作用势,以及获得参数的方法;计算的有效性与复杂性也存在许多尚需解决的问题,已超出了一般计算机和工作站的能力;此外,还缺乏对生长过程的理论与实验分析研究,对其生长模式的研究有待进一步深入。薄膜生长计算机模拟必将由单元金属及合金薄膜到对于多元复杂复合薄膜方向发展,随着计算机软硬件技术的迅速发展,量子力学计算理论与方法将同分子动力学、蒙特卡罗方法的研究进一步深入发展,由此产生的从头计算分子动力学模型、量子蒙特卡罗模型将是今后薄膜生长计算机模拟模型的发展趋势。

参 考 文 献

- [1] Bruschi P, Cagnoni P, Nannini A. Temperature – dependent monte carlo simulations of thin metal film growth and percolation [J]. Physical Review B, 1997, B55 (12): 7955 – 7963.
- [2] Voter A F. Classically exact overlayer dynamics: diffusion of rhodium clusters on Rh (100) [J]. Physical Review B, 1986, 34 (10): 6819 – 6829.
- [3] 刘祖黎, 魏合林, 王汉文, 等. 薄膜生长的随机模型 [J]. 物理学报, 1999, 48 (7):

- 1302 – 1308.
- [4] 杨宁, 陈光华, 张阳, 等. 薄膜生长的理论模型与 Monte Carlo 模拟 [J]. 物理学报, 2000, 49 (11): 2225 – 2229.
 - [5] 魏合林, 刘祖黎, 姚凯伦. 超薄膜生长的 Monte – Carlo 研究 [J]. 物理学报, 2000, 49 (4): 791 – 796.
 - [6] 叶健松, 胡晓君. 超薄膜外延生长的 Monte Carlo 模拟 [J]. 物理学报, 2002, 51 (5): 1108 – 1112.
 - [7] 朱祎国, 荣海波. 薄膜生长初期的 Monte Carlo 模型 [J]. 大连理工大学学报, 2009, 49 (6): 781 – 785.
 - [8] 朱祎国. 薄膜生长的三维蒙特卡罗模型 [J]. 材料研究学报, 2009, 23 (6): 640 – 645.
 - [9] Michely T, Hohage M, Butt M, et al. Inversion of growth speed anisotropy in two dimensions [J]. Physical Review Letters, 1993, 70 (25): 3943 – 3946.
 - [10] Brune H, Röder H, Boragno C, et al. Microscopic view of nucleation on surfaces [J]. Physical Review Letters, 1994, 73 (14): 1955 – 1958.
 - [11] Ozawa S, Sasajima Y, Heermann D W. Monte carlo simulations of film growth [J]. Thin solid films, 1996, 272 (2): 172 – 183.
 - [12] 张佩峰, 郑小平, 贺德衍, 等. Kinetic Monte Carlo 方法对薄膜生长初期表面形貌的研究 [J]. 中国科学, 2007, 37 (1): 9 – 16.
 - [13] 王恩哥. 薄膜生长中的表面动力学 [J]. 物理学进展, 2003, 23 (1): 1 – 61.
 - [14] Thornton J A, Greene J E. “Sputter deposition processes” [A]. In: Bunshah. R. F (Ed.) . Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, 2nd ed [M]. Noyes, Park Ridge, NJ, 1994: 249 – 254.
 - [15] Dillon Dodd Fong. Stress in Cu thin films and Ag/Ni multilayers [D]. Thesis, Havard University, 2001.
 - [16] Noyan I C, Huang T C, York B R. Residual stress/strain analysis in thin films by X – ray diffraction [J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 1995, 20 (2): 125 – 177.
 - [17] Freund L B. Some elementary connections between curvature and mismatch strain in compositionally graded thin films [J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1996, 44 (5): 723 – 736.
 - [18] Doerner M F, Nix W D. Stresses and deformation processes in thin films on substrates [J]. CRC Critical Reviews In Solid State And Materials Sciences, 1988, 14 (3): 225 – 268.
 - [19] Spaepen F. Interfaces and stresses in thin films [J]. Acta Materialia, 2000, 48 (1): 31 – 42.
 - [20] Koch R, Leonhard H, Abermann R. The influence of O₂, H₂, H₂O, N₂, CO and CH₄ on the structure of thin silver films investigated by ultrahigh vacuum internal stress measurements [J]. Thin Solid Films, 1982, 89 (2): 117 – 123.
 - [21] Koch R, Abermann R. Microstructural changes in vapor deposited silver, copper and gold films: investigated by internal stress measurements [J]. Thin Solid Films, 1986, 140 (2): 217 – 226.
 - [22] Abermann R, Koch R. In situ study of thin film growth by internal stress measurement under ultrahigh vacuum conditions: Silver and copper under the influence of oxygen [J]. Thin Solid Films, 1986, 142 (1): 65 – 76.

- [23] Abermann R. Internal stress of vapour – deposited aluminium films: effect of O_2 and water vapour present during film deposition [J]. Thin Solid Films, 1990, 186 (2): 233 – 240.
- [24] Abermann R. Internal stress of vapour – deposited aluminium on aluminium substrate films: effect of O_2 and water incorporated in the substrate [J]. Thin Solid Films, 1990, 188 (2): 385 – 394.
- [25] Abermann R. Measurements of the intrinsic stress in thin metal films [J]. Vacuum, 1990, 41 (4 – 6): 1279 – 1282.
- [26] Thurner G, Abermann R. Internal stress and structure of ultrahigh vacuum evaporated chromium and iron films and their dependence on substrate temperature and oxygen particle pressure during deposition [J]. Thin Solid Films, 1990, 192 (2): 277 – 285.
- [27] Shull A L, Spaepen F. Measurements of stress during vapor deposition of copper and silver thin films and multilayers [J]. Journal of Applied Physics, 1996, 80 (11): 6243 – 6256.
- [28] Friesen C, Thompson C V. Reversible stress relaxation during precoalescence interruptions of volmer – weber thin film growth [J]. Physical Review Letters, 2002, 89 (12): 126103.
- [29] Clemens M, Nix W D, Ramaswamy V. Surface – energy – driven intermixing and its effect on the measurement of interface stress [J]. Journal of Applied Physics, 2000, 87 (6): 2816 – 2820.
- [30] Cammarata R C, Sieradzki K, Spaepen F. Simple model for interface stresses with application to misfit dislocation generation in epitaxial thin films [J]. Journal of Applied Physics, 2000, 87 (3): 1227 – 1234.
- [31] Cammarata R C, Trimble T M, Srolovitz D J. Surface stress model for intrinsic stress in thin films [J]. Journal of Materials Research, 2000, 15 (11): 2468 – 2474.
- [32] Chaudhari P. Grain growth and stress relief in thin films [J]. Journal of Vacuum Science & Technology, 1972, 9 (1): 520 – 522.
- [33] Hoffman R W. Stresses in thin films: the relevance of grain boundaries and impurities [J]. Thin Solid Films, 1976, 34 (2): 185 – 190.
- [34] Nix W D, Clemens B M. Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films [J]. Journal Of Materials Research, 1999, 14 (8): 3467 – 3473.
- [35] Floro J A, Hearne S J, Hunter J A, et al. The dynamic competition between stress generation and relaxation mechanisms during coalescence of Volmer – Weber thin films [J]. Journal of Applied Physics, 2001, 89 (9): 4886 – 4897.
- [36] Seel S C, Thompson C V, Hearne S J, et al. Tensile stress evolution during deposition of volmer – weber thin films [J]. Journal of Applied Physics, 2000, 88 (12): 7079 – 7088.
- [37] Freund L B, Chason E. Model for stress generated upon contact of neighboring islands on the surface of a substrate [J]. Journal of Applied Physics, 2001, 89 (9): 4866 – 4873.
- [38] Suh A Y, Yu N, Lee K M, et al. Crystallite coalescence during film growth based on improved contact mechanics adhesion models [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96 (3): 1348 – 1359.
- [39] Hearne S J, Seel S C, Floro J A, et al. Quantitative determination of tensile stress creation during island coalescence using selective – area growth [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 97 (8), 083530.
- [40] Freund L B, Floro J A, Chason E. Extensions of the stoney formula for substrate curvature to configurations with thin substrates or large deformations [J]. Applied Physics Letters, 1999,

- 74 (14): 1987 – 1989.
- [41] Zhang X C, Xu B S, Wang H D, et al. Error analyses on some typical approximate solutions of residual stress within a thin film on a substrate [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 98 (5), 053516.
 - [42] Zhang X C, Xu B S, Wang H D, et al. Analyses of interfacial stresses and normal stresses within an elongated film strip/substrate system [J]. *Thin Solid films*, 2006, 515 (4): 2251 – 2256.
 - [43] Chason E, Sheldon B W, Freund L B, et al. Origin of compressive residual stress in polycrystalline thin films [J]. *Physical Review Letters*, 2002, 88 (15), 156103.
 - [44] Guduru P R, Chason E, Freund L B. Mechanics of compressive stress evolution during thin film growth [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2003, 51 (11 – 12): 2127 – 2148.
 - [45] Koch R, Hu D Z, Das A K. Compressive stress in polycrystalline volmer – weber films [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94 (14), 146101.
 - [46] Friesen C, Thompson C V. Comment on “compressive stress in polycrystalline vomer – weber films” [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95 (22), 229601.
 - [47] 程开甲, 程漱玉. 薄膜内应力的分析和计算 [J]. *自然科学进展*, 1998, 8 (1): 20 – 29.
 - [48] 刘继峰, 冯嘉猷, 朱静. CoSi_2 薄膜内应力的微观机制研究 [J]. *自然科学进展*, 2001, 11 (2): 163 – 167.
 - [49] 陈焘, 罗崇泰. 薄膜应力的研究进展 [J]. *真空与低温*, 2006, 12 (2): 68 – 74.
 - [50] 钱劲, 刘澍, 张大成, 等. 微电子机械系统中的残余应力问题 [J]. *机械强度*, 2001, 23 (4): 393 – 401.
 - [51] 邵淑英, 范正修, 范瑞瑛, 等. 薄膜应力研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2005, 42 (1): 22 – 27.
 - [52] Teixeira V. Mechanical integrity in PVD coatings due to the presence of residual stresses [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 392 (2): 276 – 281.
 - [53] Hsueh C H, Evans A G. Residual stresses and cracking in metal/ceramic system for microelectronics packaging [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1985, 68 (3): 120 – 127.
 - [54] Suhir E. An approximate analysis of stresses in multilayered elastic thin films [J]. *Journal of Applied Mechanics*, 1988, 55 (1): 143 – 149.
 - [55] Teixeira V, Andritschky M, Stöver D. Modelling of thermal residual stresses in ceramic coatings [J]. *Materials Science Forum*, 1999, 308 – 311: 930 – 935.
 - [56] Evans A G, Hutchinson J W. On the mechanics of delamination and spalling in compressed films [J]. *International Journal of Solids and Structures*, 1984, 20 (5): 455 – 466.
 - [57] Teixeira V, Andritschky M, Gruhn H, et al. Proc. of 8th National Thermal Spray Conference [C]. ASM International, Houston, USA, 1995: 515 – 521.
 - [58] Toparli M, Sen F, Culha O, et al. Thermal stress analysis of HVOF sprayed WC – Co/NiAl multilayer coatings on stainless steel substrate using finite element methods [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, 190 (1 – 3): 26 – 32.
 - [59] Khor K A, Gu Y W. Effects of residual stress on the performance of plasma sprayed functionally graded $\text{ZrO}_2/\text{NiCoCrAlY}$ coatings [J]. *Materials Science Engineering A*, 2000, 277 (1 – 2): 64 – 76.

- [60] Teixeira V, Andritschky M, Fischer W, et al. Effects of deposition temperature and thermal cycling on residual stress state in zirconia – based thermal barrier coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 120 – 121: 103 – 111.
- [61] Han J, Zhou Y F, Zhang Y M, et al. Finite element analysis of stress in contacting zone of film and substrate [J]. Surface and Coating Technology, 2009, 203 (12): 1665 – 1669.
- [62] Sanders D M, Anders A. Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 133 – 134: 78 – 90.
- [63] Bernier J S, Levan G, Maniruzzaman Md, et al. Crystallographic texture of EB – PVD TBCs deposited on stationary flat surfaces in a multiple ingot coating chamber as a function of chamber position [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 163 – 164: 95 – 99.
- [64] Luo F, Gao K W, Pang X L, et al. Role of deposition parameters on microstructure and mechanical properties of chromium oxide coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202 (1): 58 – 62.
- [65] Senna L F, Achete C A, Hirsch T, et al. Structural, chemical, mechanical and corrosion resistance characterization of TiCN coatings prepared by magnetron sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 94 – 95: 390 – 397.
- [66] Fan D, Zhang X J, Zhang Z Y, et al. Optical surfacing of flat reaction – burned silicon carbide mirror [J]. Optical Technique, 2003, 29 (6): 667 – 674.
- [67] Taylor C A, Chiu W K S. Characterization of CVD carbon films for hermetic optical fiber coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 168 (1): 1 – 11.
- [68] Wildund U, Gunnars J, Hogmark S. Influence of residual stresses on fracture and delamination of thin hard coatings [J]. Wear, 1999, 232 (2): 262 – 269.
- [69] Weiss H. Adhesion of advanced overlay coatings; mechanisms and quantitative assessment [J]. Surface and Coatings Technology, 1995, 71 (2): 201 – 207.
- [70] 孙兆奇, 吕建国, 何玉平, 等. 射频磁控溅射的不同厚度 MgF_2 薄膜的微结构和应力特性 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32 (6): 700 – 703.
- [71] 申雁鸣, 贺洪波, S 邵淑英, 等. 薄膜厚度对 HfO_2 薄膜残余应力的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36 (3): 412 – 415.
- [72] Kim K H, Han D S, Kim S K. Adhesion properties of arc ion – plated TiN coatings with WC particle size, Co content and surface roughness [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 163 – 164: 605 – 610.
- [73] Zhu Y G, Rong H B. Kinetic monte carlo simulations of submonolayer growth of NiTi alloy thin films [J]. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 2010, 7 (8): 1469 – 1474.

第5章 纳米表面及涂覆层的力学性能

5.1 引言

在与表面工程相对应的纳米表面及涂覆层材料中,高强度、高模量、耐热性好的纳米颗粒或晶粒、纳米晶片、纳米晶须、纳米纤维等主要组元通过先进的纳米表面工程技术,或组装成纳米颗粒膜(如均质纳米薄膜)与纳米结构表面层(如金属表面纳米化改性层),或弥散分布于各种基体材料中,可提高基体材料的强度、模量、韧性、抗蠕变和抗疲劳性、高温性能,有的还可增加功能性或智能性。

纳米表面及涂覆层材料的性能主要包括热稳定性、摩擦磨损与腐蚀特性、疲劳特性、基本力学性能以及磁学、光学、电学等方面的性能。其中,力学性能是人们最为关心的纳米表面及涂覆层材料的性能之一,这是因为对纳米表面及涂覆层材料力学性能的研究不仅涉及这些材料在表面工程上的应用,且可深化对纳米表面及涂覆层材料力学性能和强化机理的认识,从而推动纳米新材料的发展和对传统材料的改善。因此,纳米表面及涂覆层材料的力学性能逐渐成为研究的热点。纳米表面及涂覆层材料的力学性能主要包括强度、塑性、弹性模量、应变强化效应、超塑性行为、疲劳、蠕变及纳米增强机理等。

纳米表面及涂覆层材料的力学性能主要具有如下的特点:高强度、高韧性;高比强度、高比模量;抗蠕变、抗疲劳性好;高温性能好;断裂安全性高等。众所周知,材料的结构决定其性能,因此,纳米表面及涂覆层材料结构上的特殊性必然使之具有不同于传统粗晶、非晶等材料的特殊性能。同样,纳米表面及涂覆层材料成分和结构的多样性亦决定了其性能上的复杂性。需要强调的是,早期单用纳米晶体材料的晶粒尺寸或晶界数量的变化来解释其性能的变化是远远不够的,对纳米表面及涂覆层材料特殊力学性能的理解应建立在全面了解其结构特征诸如纳米颗粒或晶粒的大小、形态、分布、取向及其界面结构、宏观残余应力和微孔、杂质等的基础上,而不同方法制备的不同成分纳米表面及涂覆层材料力学性能间的差异亦应从其结构上的差异来理解。

下文对几种典型的纳米表面及涂覆层材料的基本力学性能、摩擦磨损特性、及疲劳性能等力学性能做简要论述,有关纳米表面及涂覆层材料力学性能和其强化机理的探讨,将为新型纳米薄膜及涂层材料的设计和性能控制提供理论基础。

5.2 金属表面自身纳米化改性层的力学性能

金属材料表面自身纳米化改变了材料表面的组织和结构,因而材料的表面和整体力学性能都得到不同程度的改善,具体表现在硬度、磨损、腐蚀、屈服强度及疲劳等力学性能的提高^[1-11]。

表面纳米晶层的硬度显著提高,硬度随着深度的增加而逐渐降低;与显微组织未发生变化的心部相比,表面硬度可提高几倍,表面以下亚微晶层的硬度也明显地提高。硬度提高是晶粒细化和加工硬化的结果,但在具体的情况下,不同材料还有不同的强化方式。Yong^[12]等测试了低碳钢表面纳米化前后硬度的变化,发现低碳钢经纳米化处理后表面的硬度明显提高,与未发生变化的心部相比,表面硬度提高了2倍以上。Tao等^[13]利用纳米压痕仪和纳米划痕仪研究了纯铁表面纳米化对材料硬度、弹性模量以及摩擦磨损性能的影响,结果显示最表层硬度达到3.8 GPa,是粗晶基体的2倍。样品在低于纳米晶发生再结晶长大的温度以下退火时,虽然残余应力降低,但其硬度没有变化,说明硬度的增加是因为晶粒细化到纳米尺度而非机械加工处理时弹丸等介质的合金化及残余应力等因素的影响。侯利锋等^[14]通过高能超声喷丸冲击法在AZ91D镁合金表面制备了纳米结构表面层,该表面层从表面到基体约40 μm 处,平均晶粒尺寸从40nm到200nm之间变化。认为表面纳米化能使位错滑动和动态回复与再结晶,而纳米晶粒内部具有堆垛层错和位错,这种微观结构的变化使表面纳米化处理后的镁合金试样表面显微硬度大大提高,是粗晶粒镁合金试样的3倍。一般而言,硬度随 $d^{-1/2}$ (d 为晶粒尺寸)呈线性增加^[15],与传统的Hall-Petch关系一致,也与其他超细晶材料的力学性能研究结果相符,因此可以确定表面纳米化对材料的强化有着一定的贡献。

表面自身纳米晶化还有助于改善材料的摩擦磨损及腐蚀性能。Guan等^[16]采用喷砂和退火处理方法对纯铝试样进行处理,通过X射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)等手段确定其表面层晶粒尺寸在50~70nm范围内,且采用微/纳米压划痕和原子力显微镜技术证实了铝表面的显微硬度和耐磨性得到显著改善。Chen等^[17]对钢表面热镀铝涂层进行了喷砂和随后的退火处理,得到了表面具有纳米晶粒尺寸的铝涂层,并证明了纳米化铝表面层用于车辆排气系统中将具有良好的耐磨和耐蚀性能。Wang等^[18]经过表面喷砂和退火处理在304不锈钢表面制备了20nm的纳米晶化层,表面形成的致密的钝化膜提高了材料的抗腐蚀能力。一般来说,表面纳米化可以提高材料在中低载荷作用下的耐磨性并明显地降低摩擦因数。在较高的载荷下,磨损机制会从磨粒磨损转变为疲劳磨损,表面纳米化有助于降低材料表面的疲劳磨损效应。在旨在增加材料表面耐磨性的表面处理工艺中,应尽量增加纳米结构表层的厚度,同时应控制材料表面的粗糙度。因为在中低载荷下,表面粗糙度过大会抵消纳米化的作用,甚至会降低材料的耐磨性;在高载荷下,表面粗糙度的影响不大。随着载荷的增加,未处理材料的磨

损量急剧增大, 而表面纳米化材料的磨损量变化却较小, 如图 5-1^[6] 和图 5-2^[19] 所示。可见表面纳米化能够明显地提高高载荷下材料的耐摩擦磨损性能。

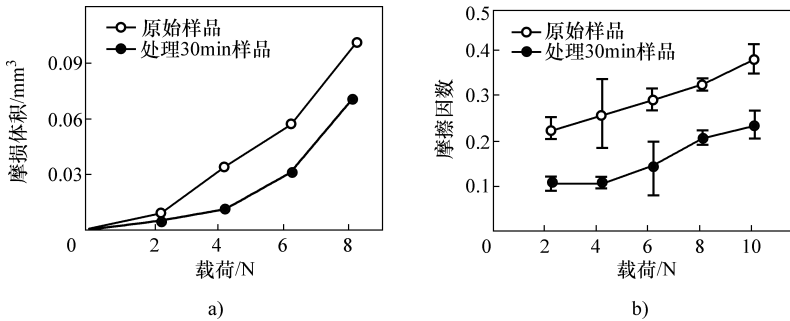


图 5-1 低碳钢原始样品和经过 30min 的表面机械研磨处理 (SMAT) 样品的摩擦磨损实验结果

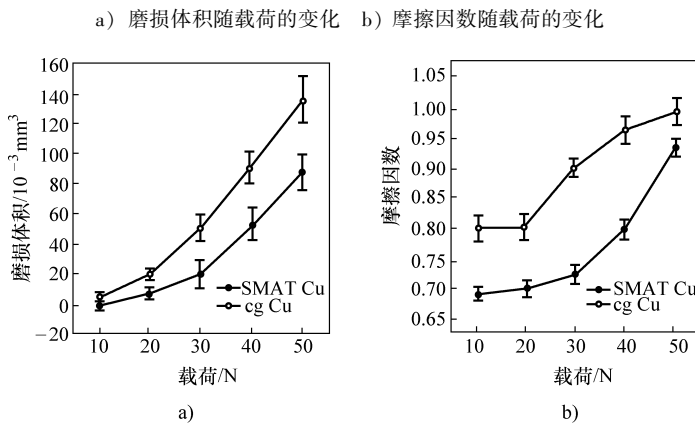


图 5-2 经表面机械研磨处理铜 (SMAT Cu) 和粗晶铜 (cg Cu) 的磨损体积和稳态摩擦因数随施加载荷的变化

a) 磨损体积随载荷的变化 b) 稳态摩擦因数随载荷的变化

表面性能的改善对材料的整体性能如屈服强度和疲劳性能也会产生有利的影响。Liu 等^[20] 对 1.5mm 厚度的低碳钢板材进行双面的表面机械加工处理后, 发现当双侧纳米层的厚度只占板材料总厚度的 3% 时, 材料的屈服强度可提高约 35%, 而延伸率只下降 4%, 如图 5-3^[20] 所示。Chen 等^[21] 针对机械研磨处理得到的表面纳米化 316L 不锈钢试样 (平均晶粒尺寸为 40nm) 在常温时进行了拉伸试验, 研究结果表明, 该纳米晶试样表现出高达 1450MPa 的屈服强度, 而且服从自粗晶粒材料外推得到的 Hall - Petch 关系。Li 等^[22] 研究了碳钢经表面机械研磨处理 (Surface Mechanical Attrition Treatment, SMAT 或 Surface Nanocrystallization and Hardening, SNH) 得到的纳米结构表层对其疲劳行为的影响。发现碳钢纳米结构表层的高显微硬度和压缩残余应力能显著地改善其疲劳强度, 在疲劳寿命为 5×10^6 循环次数下, 原始和经过表面纳米化处理的碳钢试样的疲劳强度分别为 267MPa 和 302MPa, 表面纳米化处理使碳钢试样疲劳强度提高了 13.1%。韩同伟^[23]、石东燕^[24] 分别对 316L 不锈钢进行超声喷丸表面纳米

化处理后测试其疲劳性能,得到一致的结论是:同未进行表面纳米化处理的一组试件相比,纳米化后的另一组试件的疲劳寿命均有一定的提高,其中值疲劳寿命是原始状态未表面纳米化处理试件的中值疲劳寿命的 1.09 ~ 1.62 倍。Villegas 等^[25]对 C-2000 镍基合金进行表面机械研磨处理后,通过四点弯曲疲劳试验研究了该种合金材料的疲劳性能。同未处理镍基合金相比,经表面纳米晶化处理的镍基合金的持久疲劳极限提高了近 50% (图 5-4^[25])。一般对于块状超细晶材料而言,强度的提高总是伴随有韧性的明显的下降,而表面纳米化能够有效地提高材料的整体强度,同时又不明显地降低材料的韧性,它是材料强化的一种重要方式。

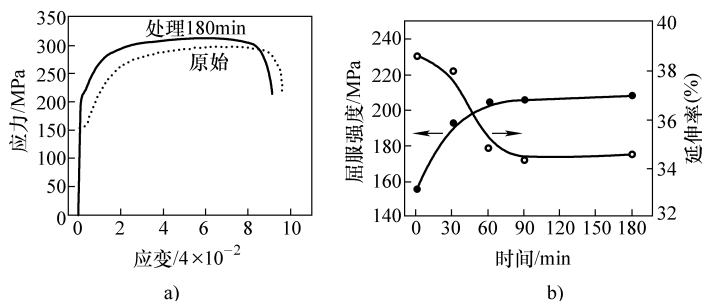


图 5-3 低碳钢在 SMAT 前后的拉伸曲线及屈服强度和延伸率随处理时间的变化

a) 拉伸曲线 b) 屈服强度和延伸率随处理时间的变化

表面纳米化处理后样品的表面和整体性能得到显著改善,主要有以下两个方面的原因:一是因为纳米晶具有高的强度和硬度,二是因为表面纳米晶组织能有效地抑制裂纹的萌生,而心部的粗晶又可以抑制裂纹的扩展,因此在相同载荷下表面纳米化样品的综合性能得到提高^[7-11]。

有关表面纳米化处理的晶粒细

化机理常常与一定应变水平下产生的位错滑动和形变孪晶有关。在小应变情况下,位错滑动机制起主要作用,而形变孪晶的情形则相反。一方面,晶粒边界及三叉晶界经常为位错形核、堆积的地方,这个过程可以看做是动态再结晶过程。另一方面,在表面纳米化处理过程中,形变金属内有可能产生较大的应变区,如晶粒边界及三叉晶界,这些区域可能存储更多的能量从而允许更微细颗粒的产生,而且随着位错密度的增加,微小的能量变化即可引起动态再再结晶。此外,表面纳米化处理过程中表面层温度的不断提高也有助于动态再结晶的发生。因此,处于高能量和含有大量位错的亚晶粒晶界容易引起颗粒内部的应变。同时,由于亚晶粒 (Subgrains) 随着应变增加而发生更多的取向并通过位错重组演变成较大角度的晶界。随着应变的增加,晶粒可以连续细化到更微细的尺度,

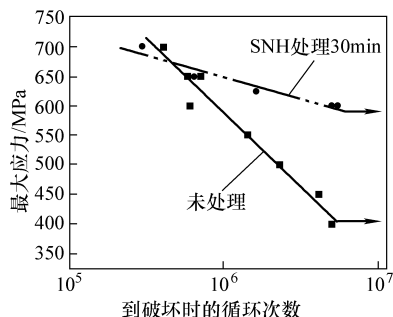


图 5-4 C-2000 合金经过表面机械研磨处理后,持久疲劳极限提高 50% 的四点弯曲疲劳试验

从而导致超细晶和纳米晶的形成。综上所述，表面纳米化处理的晶粒细化机理往往是位错滑动和动态再结晶同时作用的结果，晶粒细化机理的示意图如图 5-5^[14]所示。有关这种晶粒细化并提高材料性能的机理已在实验^[14,25,26]和模拟^[27,28]中得到证实，经过不同表面纳米化工艺处理的晶粒细化机制的 TEM 观察分别如图 5-6^[14]和图 5-7^[26]所示。当然，对于具有不同晶体结构的金属，由于其滑移系数和堆垛层错能不同（表 5-1），将对其纳米化过程中的塑性变形方式产生不同的影响，从而使其晶粒细化机制有所不同。

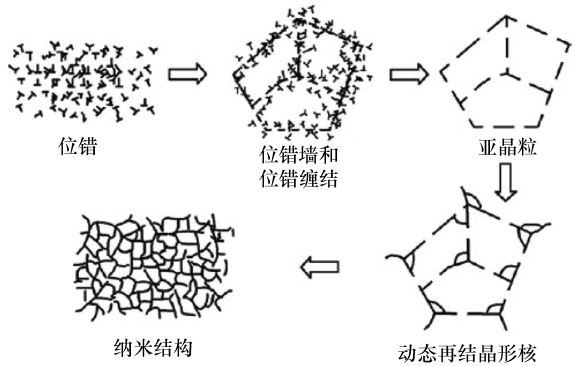


图 5-5 由高能喷丸冲击处理引起 AZ91D 镁合金晶粒细化的示意图

表 5-1 不同结构材料的层错能与变形方式^[2]

材 料	Fe	Al	Cu	316Lss	304ss	Ti	Mg	Co
晶体点阵	bcc	fcc	fcc	fcc	fcc	hcp	hcp	hcp
层错能/ (mJ/m ²)	200	166	78	40	21	300	60 ~ 78	27
变形方式	位错运动	位错运动	位错运动 机械孪生	位错运动 机械孪生	机械孪生	位错运动 机械孪生	位错运动 机械孪生	位错运动 机械孪生

注：ss—stainless steel.

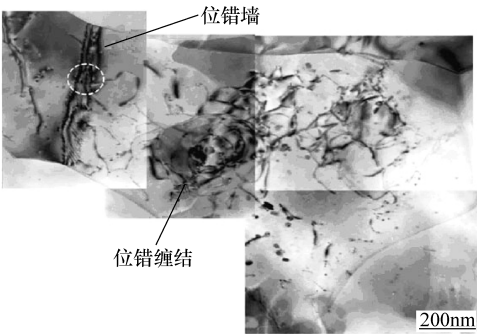


图 5-6 经过表面喷丸处理的 AZ91D 镁合金表面层中的位错墙和位错缠结（箭头表示处）的 TEM 观察



图 5-7 经过表面机械研磨处理的铜表面层中亚微米晶粒内的多重亚晶的 TEM 观察

5.3 超硬纳米薄膜的力学性能

超硬纳米薄膜通常是指硬度大于 40GPa 的硬质薄膜，包括纳米多层膜和超硬纳米复合薄膜。设计这些具有良好综合性能的纳米硬质薄膜的思想是建立在形成稳固的纳米混合物基础上的。在一般的均质纳米晶材料中，由于没有两相或三相的纳米混合物组成的界面，当晶粒尺寸减小到 10 ~ 30nm 时就会发生软化现象，产生这种效应可以用晶界滑移机制对其进行解释，而晶界滑移被认为是纳米晶材料的固有特性。超硬纳米薄膜中由于含有两相或多相，当这种纳米结构的混合膜由热动力驱动分离形成后，就非常稳定，即便加热到大于 1000℃ 时也不会发生再结晶，其形成的牢固界面可以避免晶界产生滑移，从而提高纳米复合膜的硬度和强度。

如上所述，超硬纳米薄膜由于其组成的特殊性，因此其力学性能不同于常规材料，如纳米级多层膜具有超硬度和超模量效应，超硬纳米复合薄膜材料具有较好的塑性变形抗力及耐磨性等。有关超硬纳米薄膜的力学性能研究一直为纳米薄膜研究的热点，对于这些特殊现象的一些比较合理的解释，包括早期 Koehler 提出的高强度固体的设计理论^[29]，以及后来的量子电子效应、界面应变效应、界面应力效应^[30,31]理论等。本节主要介绍超硬纳米复合薄膜的力学性能。

5.3.1 超硬纳米薄膜的分类

1. 纳米多层膜

纳米多层膜是由两种或两种以上材料以纳米级厚度交替沉积形成的多层结构薄膜。对于 A、B 两种材料形成的纳米多层膜，相邻两层的厚度之和称为调制周期 Λ ($\Lambda = I_A + I_B$)，而它们的厚度之比称为调制比 R ($R = I_A : I_B$)。当调制周期 Λ 比薄膜晶格常数大几倍或更多时，又称为超晶格。图 5-8 为纳米多层膜的结构示意图。多层膜可以人为设计和制备，从而形成种类繁多、结构各异的一类薄膜

材料。通过改变材料组合、调制周期 Λ 以及调制比 R ，可制备出多种纳米多层膜。按薄膜材料种类可分为金属/金属、陶瓷/陶瓷、金属/陶瓷纳米多层膜；按晶体结构可分为单晶/单晶、多晶/多晶、非晶/多晶、非晶/非晶纳米多层膜；按界面结构可分为同结构共格界面、异结构共格界面、非共格界面纳米多层膜等。纳米多层膜每一层的膜厚可以控制在 10nm 左右甚至更小，研究发现当调制周期

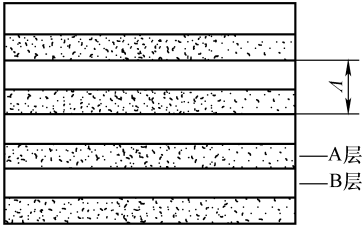


图 5-8 纳米多层膜结构示意图

期降至 5nm 或更小时，往往会观察到薄膜弹性性能及硬度的反常升高，而且多层膜的界面是影响多层膜力学性能的主要因素。由于纳米层间存在超模量效应和超硬效应，以及量子效应和宏观隧道效应，所得复合材料通常具有优异的力学性能。

对纳米多层膜或超晶格材料的研究最初始于 Koehler^[32] 的对材料进行强化的思想。1970 年 Koehler 等人从理论上提出了通过层状结构设计对材料进行强化的方法，其核心思想是通过交替沉积两种不同的材料 A 和 B，使其呈现外延生长。这两种材料应具有不同的剪切模量 ($G_A < G_B$)，同时它们的热膨胀系数要相近；此外，多层膜每一调制层的厚度应当足够小，这样位错源就很难在层内开动。在外加应力的作用下，较软材料 A 中产生的位错将向 A/B 界面移动，此时 B 材料中会产生映像力并反作用于位错使其难以穿过界面，因此多层膜的强度会得到很大的提高。1977 年，Yang 等人^[33] 首先在对 Au - Ni 和 Cu - Pd 纳米多层膜研究中发现模量异常升高的效应即所谓的超模效应，证实了 Koehler 的理论。1987 年，Helmersson 等^[34] 发现外延生长的单晶 TiN/VN (100) 超晶格的超硬效应 (见图 5-9)，且在 $\Lambda = 5.2\text{nm}$ 时显微硬度达到最大值 54GPa。上述人工设计微结构的纳米多层膜不但具有高硬度，其材料组合的多样性及其性能的可剪裁性在工业上展示出巨大的潜力，而纳米多层膜通过人工微结构设计获得高硬度的强化理论则更具理论研究价值。

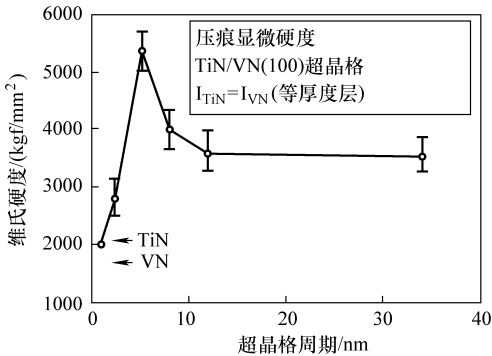


图 5-9 TiN/VN (100) 超晶格周期与显微硬度的关系

2. 纳米复合薄膜

纳米复合薄膜是由两相或两相以上的固态物质组成的薄膜材料，其中至少有一相是纳米晶，其他相可以是纳米晶，也可以是非晶态。纳米复合薄膜体系主要分为两类：晶态/非晶态纳米复合涂层，如 nc-TiC/a-C ；晶态/晶态纳米复合涂层，如 nc-TiN/nc-BN 。纳米复合超硬薄膜的结构如图 5-10 所示^[35,36]，硬质纳米晶粒相（过渡金属氮化物、碳化物、硼化物、氧化物、硅化物）镶嵌在无定形/非晶态基体（陶瓷、金属及碳等）中，其晶粒尺寸 d 一般小于 10nm ，纳米晶粒间的厚度小于 1nm （ $1\sim 2$ 单分子层）。这类材料具有微颗粒和薄膜双重特性。原则上，制备这类薄膜材料要求选用互溶性极差的两种元素，其中一种能形成硬的氮化物，也可采用过渡金属的氮化物/硼化物/碳化物及其复合物体系，因此这类薄膜材料区别于合金、化合物、属于非均匀相组成的复合材料。

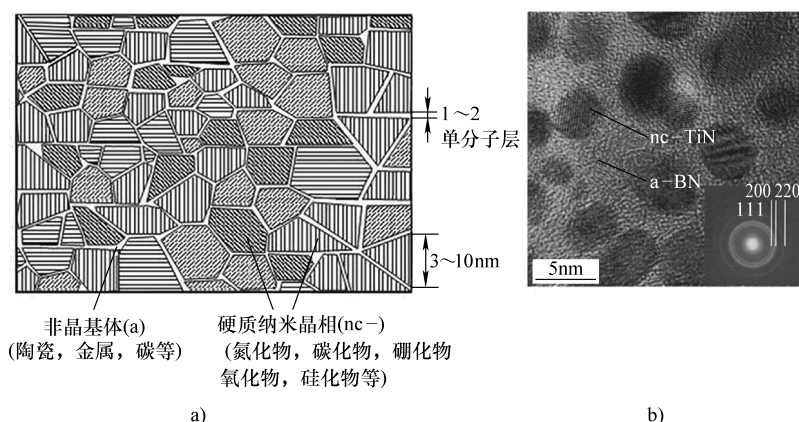


图 5-10 纳米复合超硬薄膜结构示意图

a) 纳米结构复合涂层示意图 b) 纳米复合材料 Ti-B-N （纳米 nc-TiC /非晶 a-BN ）的 HRTEM 像和选区电子衍射（SADP）图

对于纳米复合薄膜，膜中组分和结构不同，薄膜的硬度可以从低值（ 10GPa ：硬纳米复合薄膜）连续变化到超高值（ $50\sim 70\text{GPa}$ ：超硬纳米复合薄膜）。超硬膜既可以由两种硬相组成，也可以由一硬一软两相组成。但超硬膜纳米复合物结构不同于硬纳米复合薄膜，后者膜中必然存在两相随机取向晶粒的多个衍射峰，但前者复合结构中有一相是纳米晶，而另一相是 X 射线非晶态。

同纳米多层膜相似，纳米复合薄膜一般通过化学气相沉积、物理气相沉积或电沉积等方法获得。但要形成这种纳米晶/非晶结构复合膜，要求纳米晶相与非晶相不能融合，因此这类复合膜只能从某些特定的材料中才能获得，这些材料主要集中在过渡金属的氮化物（如 Ti 、 Zr 、 Nb 、 W 、 V 等），以及在这些金属氮化物中添加第三类元素（如 Si 、 C 等）复合体系中。此外，形成薄膜时纳米晶的晶粒尺寸并不是由沉积过程独立地控制，而是由材料的性能和沉积条件共同决定的。

5.3.2 超硬纳米薄膜的力学性能

1. 硬度及纳米多层膜致硬机理

纳米多层膜的硬度与材料系统的组分、各组分的相对含量、薄膜的调制波长有着密切的关系。纳米多层膜的硬度对于材料系统的成分及界面微观结构有着比较强烈的依赖性^[37]，这是因为，对于多层膜，由于其微观结构取决于界面两边的材料、单层厚度、沉积速率、基片温度、离子轰击以及等离子体等状况，所以界面是影响其结构和性能的最重要因素。一方面，界面可以控制晶粒尺寸和调整结构，也是能量耗散和裂纹偏转的地方；另一方面，如果两层材料之间的位错能量有较大的不同，发生在一层的位错就不容易穿过界面，而形成位错堆积，这种效应将大大降低位错的活动，因而引起材料硬度的提高，否则就不会出现超硬度效应。

影响材料硬度的另一个因素是组分材料的相对含量。力学性能较好的薄膜材料一般由硬质相（如陶瓷材料）和韧性相（如金属材料）共同构成。因此如果不考虑纳米效应的影响，如果硬质相含量较高，则薄膜材料的硬度较高，而且与相同材料组成的近似混合薄膜相比，硬度均有所提高。

对于纳米多层膜硬度增强的原因，目前的理论主要有位错镜像力理论、Hall - Petch 理论、交变应变场位错运动理论及超模效应。这里，着重介绍一下纳米超硬多层膜的主要硬化理论。

(1) 位错镜像力理论 该理论首先由 Koehler^[32] 提出，认为在两调制层具有不同剪切模量时，位错具有不同的线能量密度，在这种情况下，位错倾向于留在低剪切模量层中，这就需要一个附加应力使位错移动到高剪切模量层，也就是说位错穿过界面时将受到多层膜调制界面对其施加的镜像力作用，从而造成薄膜的强化。

该理论主要基于以下的解释：如图 5-11 所示，假设纳米多层膜中两种材料 A、B 的剪切模量分别为 G_A 和 G_B ，且 $G_A > G_B$ ，若在 B 中存在一个平行于 A/B 界面的螺位错，当位错由 B 层向 A 层滑移时，位错将受到 A/B 界面对它的排斥作用，这种排斥力即界面对位错的镜像力，且位错越滑向界面，所受的排斥力越大。也就是说，当位错越滑向界面，其应变场对具有较高模量的 A 层的影响越大，因此也就能增加应变能，结果排斥力越

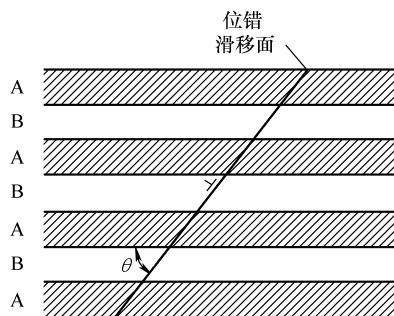


图 5-11 纳米多层膜弹性模量差模型示意图

大。如果位错位于无限厚的 A 和 B 组成的单一界面附近，并且滑移面与界面成 θ 角，根据连续弹性介质模型，在不考虑位错芯能量的情况下，镜像力在滑移面上的分解切应力为

$$\tau = \frac{\alpha R G_B b^2 \sin \theta}{x} \quad (5-1)$$

式中, $R = (G_A - G_B) / (G_A + G_B)$; α 为常数, α 的取值决定于位错的类型, 当为螺位错时, $\alpha = \frac{1}{4\pi}$, 对于刃位错, $\alpha = \frac{(1-\nu)}{4\pi}$, 对于一般的混合位错, $\frac{(1-\nu)}{4\pi} < \alpha < \frac{1}{4\pi}$; ν 为泊松比; b 为柏氏矢量; x 为位错距 A/B 界面的距离; θ 为位错滑移面与 A/B 界面夹角。

为了排除位错芯的作用, 要求 $x > r_0$, r_0 为位错芯的半径。按照这一理论, 最大切应力应发生在 $x = r_0 \approx 2b$ 处, 即

$$\tau_{\max} = \frac{\alpha R G_B b \sin \theta}{2} \quad (5-2)$$

根据 Schmidr 定理: $\sigma = \tau / m$ (m 为材料的 Taylor 因子) 和 $H \approx 3\sigma$ ^[38], 可以得到在镜像力的作用下多层膜最高硬度应为

$$\Delta H_{\max} = \frac{3 R G_B \sin \theta}{8 \pi m} \quad (5-3)$$

按照式 (5-3) 计算的结果与金属超晶格实验结果一致^[33]。对于氮化物超晶格, 理论计算值远远小于实验结果^[39], 其原因与计算时没有考虑位错芯的影响有关, 由此认为位错芯能量对氮化物等陶瓷多层膜的强化起着重要作用。

Pacheco 和 Mura 等人^[40]在考虑位错芯影响的前提下, 对 Koehler 的计算公式进行了修正, 从而成功地对一些陶瓷体系的纳米多层膜的实验结果进行了解释。他们采用 Peierls 位错模型计算了陡峭界面应力对位错的作用。这一模型认为位错是连续分布的, 从而可以计算位错位于界面时的情况, 包括位错芯的能量。按照这一理论, 位错不能在层内产生, 对 A、B 无限厚材料的单一界面, 距界面 x 处的位错受的切应力应为

$$\tau = \frac{2\alpha(G_A - G_B) \sin \theta}{\pi} \left(\frac{b^2}{4x^2 + b^2} + \frac{b}{2x} \tan^{-1} \frac{2x}{b} \right) \quad (5-4)$$

由式 (5-4) 可知, 当螺位错正好位于 A、B 层的界面上 ($x=0$) 时, 位错受到的切应力最大, 可以表示为

$$\tau_{\max} = \frac{(G_A - G_B) \sin \theta}{\pi^2} \quad (5-5)$$

按照这一模型, 通常位错将被限制在模量较低的 B 层中。只有当外加应力大于 $\tau_B + \tau_{\max}$ 时, 位错才能产生穿越界面的移动, 其中 τ_B 为位错在均匀的 B 材料中移动时所需的剪切应力。因此, 可以得到在镜像力的作用下多层膜最高硬度应为

$$H_{\max} = H_B + \Delta H \approx H_B + \frac{12\alpha(G_A - G_B) \sin \theta}{m\pi} \quad (5-6)$$

式中, H_B 为多层膜中 B 调制层即剪切模量较低的调制层材料的硬度。

这一结果表明多层膜的硬度主要取决于低模量材料 B 的硬度、材料 A 和 B

的模量差值以及多层膜的晶体取向,而多层膜中组成材料 A 和 B 的剪切模量越大,则多层膜相对于硬度较低的 B 层的硬度增量也就越大。

式(5-6)仅考虑了薄膜的镜像力,当位错位于多层膜层界面 A/B 时,必须考虑多层膜硬度各向异性、层厚、多层界面效应、界面扩散等因素对位错最大镜像力的影响。例如,按照上述分析,硬度似乎应随调制周期的增加而提高,但实际情况并非如此。Kohler^[32]指出多层膜中每一调制层的厚度还必须足够薄,这样才不会在其中产生位错运动;否则,由于没有界面的阻滞,位错可能在调制层内滑移相当远的距离。因此,在纳米多层膜的设计中存在一个最佳的调制周期,既可以阻止位错穿过两层界面,同时位错又不能在一个调制层内发生运动。Chu 和 Barnett^[41]将 Krzanowski^[42]的镜像力模型和 Sevillano^[43]的位错层内滑移模型相结合,得到了多层膜的硬度随调制周期变化的规律,并较好地重现了实验结果。

(2) Hall - Petch 强化理论 Hall - Petch 强化理论用于解释多晶中晶粒尺寸和强度的关系^[44],多晶 Hall - Petch 强化理论也可应用于解释多层膜材料的硬化行为,其形式为

$$H = H_0 + KD^{-1/2} \quad (5-7)$$

式中, H 为晶粒尺寸 D 的多晶材料硬度; H_0 为相同材料的大晶粒硬度,并与 Λ 有关。

多层膜中界面(相)成为位错钉扎源,由于位错不能穿越调制周期界面,可用以代替 D 。Hall - Petch 公式成立的前提是晶粒足够大,可以容纳一定数量的位错^[45],但对于调制周期小于 20nm 的多层膜来说,由于每一层中只能容纳很少的位错,这时用 Hall - Petch 公式来讨论多层膜的强化就需要更复杂的模型。

基于 Hall - Petch 方法,Anderson 等提出纳米多层膜的力学模型^[46,47]。通过模拟调制层小于 1nm 的多层膜的强化特征,认为多层膜的变形伴随着位错在层内的运动,随着膜层厚度的减小,层内的位错数量也减小,开动这些位错所需的应力相应地减小。当层厚大于某一临界值后,在存在晶格失配的多层膜中将会产生位错阵列,位错阵列对位错运动的阻滞导致材料强度增加。除了位错环数目外,Anderson 的模型还考虑了镜像力、位错芯在界面上扩展、界面残余位错的产生、调制层滑移系、晶体结构及层错能差异等因素对多层膜强度的影响。图 5-12 为 Anderson 对等厚 Cu/Ni 多层膜的计算结果^[47]。当 $\Lambda > 100\text{nm}$ 时,因位错运动界面阻滞而导致的强度增加满足经典 Hall - Petch 强化理论的 $\Lambda^{-1/2}$ 关系;继续减小,多层

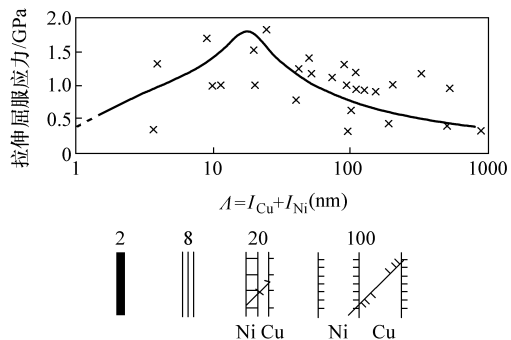


图 5-12 Cu/Ni 多层膜屈服强度与 Λ 的关系
Cu/Ni 层等厚, $\Lambda < 8\text{nm}$ 时形成共格界面,
 $\Lambda > 8\text{nm}$ 时错配位错构成界面

膜强度急剧增加并在 $\Lambda \approx 10\text{nm}$ 时达到最大值, 此时在调制层内仅能允许一个位错存在。当 $\Lambda < 8\text{nm}$ 后, 由于错配位错消失, 多层膜强度急剧下降。

(3) 交变应变场位错运动理论 该理论认为多层膜间因点阵错配而产生的共格应变是导致硬度升高的主要原因。当薄膜外延沉积在单晶基底上时, 它的晶格常数最初会与基底的晶格常数完全匹配生长, 也即协调生长。由于沉积薄膜材料与基底材料通常具有不同的晶格常数, 这种晶格错配导致薄膜中产生弹性应力及应变, 而基底基本保持不受应力的状态。在多层膜中也存在类似的情况, 如果膜层之间完全协调, 则两种膜层材料在协调晶面内的所有晶格常数是—致的, 每层间都存在弹性应力和应变, 这种应力就是薄膜的协调应力, 其大小取决于最初的晶格错配度。在共格生长的纳米多层膜中, 晶格常数大的调制层受压应力, 而晶格常数小的一层受拉应力, 所以多层膜中存在拉压应力场。

Li 等人^[48]提出了多层膜中的共格交变应力场模型, 定性地讨论了交变应力场的分布和应力振幅随多层膜调制周期变化的情况, 解释了 TiN/NbN 纳米多层膜硬度随调制周期的变化。Jankowski 和 Tsakalakos 等人^[49]采用赝势方法计算由界面共格畸变引起的模量增加, Streitz 等^[50]计算机模拟则认为错配应变是由界面位错而不是协调应变引起的, 但 Cammarata^[51]认为薄膜在异种材料表面形核生长时本身就具有界面应力, 因此, 纳米多层膜产生超硬效应的原因主要是调制层界面共格错配造成的交变应变场, 阻碍位错运动, 强化材料。图 5-13 表示了存在晶格错配的共格界面中晶面间距 $d \sim \Lambda$ 变化关系。当 Λ 减少时, 共格协调应变影响区的比例增加, 形成小周期交变应变场, 进一步减少 Λ , 交变应变场周期减少, 应变幅值同时减少, 直到形成混合膜, 超硬效应消失。

实验数据表明: 由晶格常数差异引起多层膜中交变应变场对硬度的贡献很小。在一些硬质多层膜中超模效应也不发生, 因此硬化的主要机制是位错镜像力及 Hall - Petch 理论。为了获得具有超硬效应的纳米多层膜, 已有研究结果对 Koehler 的超硬多层膜设计准则进

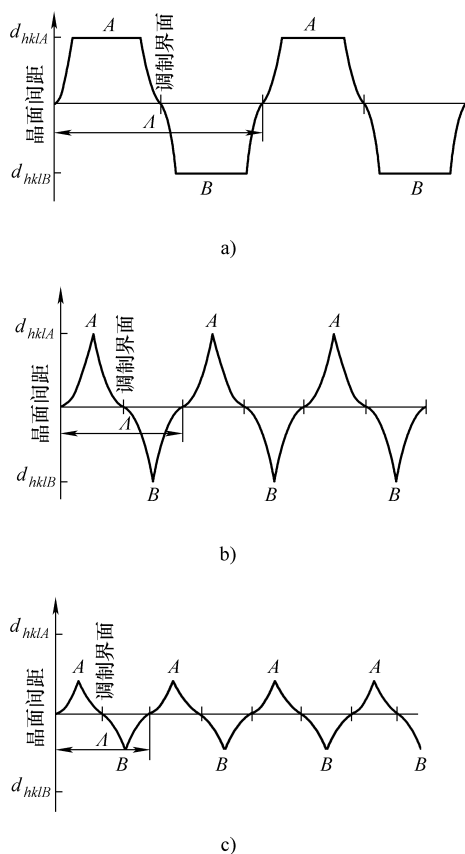


图 5-13 纳米多层膜晶面间距随调制周期的变化
a) 大周期 b) 小周期 c) 极小周期

行了修正和补充: ①两调制层形成共格界面是纳米多层膜产生超硬效应的必要条件, 但多层膜在材料组合上并不仅限于晶格参数相近的两种材料, 借助于纳米多层膜晶体生长的模板效应, 两种结构类型不同的晶体材料、甚至其中一种为非晶的材料也可形成产生超硬效应所必须的共格界面结构。②共格生长的两调制层存在模量差是纳米多层膜获得超硬效应的主要原因, 但是, 对于各调制层的模量, 应是纳米多层膜形成共格结构后在交变应力场作用下的改变值, 而非各调制层以单层膜形式存在时的模量。

纳米复合薄膜的硬度不仅与其微观显微结构有关, 还与纳米复合薄膜的组元成分有关。纳米晶的大小、晶粒的晶向、晶粒分离度之间复杂的综合作用结果, 对纳米复合膜的硬度有很大的影响。只有用 X 射线探测薄膜结构中存在非晶态时, 才能形成超硬质膜, 而且如果纳米晶和非晶的比率恰当, 可望提高膜的硬度; 此外, 实验表明硬度大于 70 GPa 的纳米复合膜至少具有三元, 如 Ti-B-N, Ti-Si-N, Ti-B-C 等系列。Vepřek^[35] 已制备出了硬度为 105 GPa 的 nc-TiN/a-SiN₄/a-TiSi₂ 和 nc-TiN/a-Si₃N₄/a-TiS₂ 与 TiS₂ 纳米复合膜。这意味着以后的研究要向多元过渡金属纳米复合膜方面发展, 如它们的氮化物、碳化物、硼化物、硅化物、氧化物及其混合物等。

超硬纳米复合薄膜不仅具有高强、高韧、高硬度等优良的力学性能, 还具有改善的抗高温氧化、耐磨损、抗腐蚀等使用性能。纳米复合薄膜的这些卓越的反传统性能主要取决于晶界上的过程。这是因为晶粒尺寸在 10 nm 甚至更小的纳米晶材料, 由于其晶界区域的原子数与晶内原子数相当甚至更多, 晶界阻止了位错的形成, 因而在这种情况下不再有位错。一种新的变形机制, 即所谓晶界滑动机制, 代替了控制传统材料变形的位错运动机制。所有这些促成了纳米晶复合薄膜材料卓越的反传统性能。

2. 韧性或塑性变形抗力

一般而言, 韧性好的材料具有较小的塑性变形抗力。对于具有优良综合性能的超硬复合薄膜, 常需要兼顾其韧性与塑性变形抗力之间的矛盾。多层膜结构可以提高材料的韧性, 其增韧机制主要是裂纹尖端钝化、裂纹分支、层片拔出以及沿界面的界面开裂等, 在纳米多层膜中也存在类似的增韧机制。

影响韧性的因素有组分材料的相对含量及调制波长。在金属/陶瓷组成的多层膜中, 可以把金属作为韧性相, 陶瓷为脆性相, 实验中发现 TiC/Fe、TiC/Al、TiC/W 多层膜系中, 当金属含量较低时, 韧性基本上随金属相的增加而上升, 但是在上升到一定程度时反而下降^[37]。

对于这种现象可以用界面作用和单层材料的塑性加以粗略的解释。当调制波长 Λ 不是很小时, 多层膜中的子层材料基本保持其本征的材料特点, 金属层仍然具有较好的塑性变形能力, 减小调制波长 Λ 相当于增加界面含量, 有助于裂纹分支的扩展, 增加材料的韧性。当调制波长 Λ 很小时, 子层材料的结构可能会发生一些变化, 金属层的塑性降低, 同时由于子层的厚度太薄, 材料的成分变化梯度减小, 裂纹穿越不同叠层时很难发生转移和分裂, 因此韧性反而降低。

对于具有相同硬度和不同弹性模量的涂层，其力学性能也不相同。Musil 用 H^3/E^2 比率（硬度与弹性模量相关指数之比）作为控制材料抵抗塑性变形能力的主要参数，材料的 H^3/E^2 比率越大（高的硬度和低的弹性模量），抵抗塑性变形的能力越好^[52]。这是因为低的弹性模量能使负载分布于更广的范围。纳米复合膜硬度高，改变纳米复合膜组元的比例和采用不同的沉积工艺可降低弹性模量，从而提高纳米复合膜抵抗塑性变形的能力。因此利用软金属形成第二相可提高纳米复合膜抵抗塑性变形的能力，如 nc-ZrN/Cu 的 H^3/E^2 比率可高达 1.03 GPa，弹性回复率为 81%。可以看出这些纳米复合膜具有较高的 H^3/E^2 比率，同时也具有良好的抵抗塑性变形的能力。

图 5-14^[53] 显示出纳米硬相（nc-MeN）形成元素不同时超硬纳米复合涂层力学性能的变化。图中 6 个元素系统由磁控溅射制备。它们分别是 Al-Cu-N、Zr-Cu-N、Ti-Al-N、Ti-Mo-N、ZrN、TiN。从图中可以清楚地看出，同样硬度的薄膜可以有不同的弹性模量。弹性模量值可以用纳米复合涂层的化学成分加以控制。具体来说，可以通过选择不同硬相形成元素和软相元素调整和控制弹性模量值。含有两种硬相的纳米复合涂层 Ti-Al-N 和 Ti-Mo-N 以及过渡族金属 Ti 和 Mo 的纳米结构氮化物（TiN，ZrN）表现出更高的弹性模量，而那些一硬一软的纳米复合涂层具有较低的弹性模量。对于这些一硬一软的涂层，弹性模量值对硬相形成元素的依赖性更强。我们希望硬度大而弹性模量小以改善涂层的塑性变形抗力，自然希望在硬度一定的条件下，硬相形成元素含量较少。

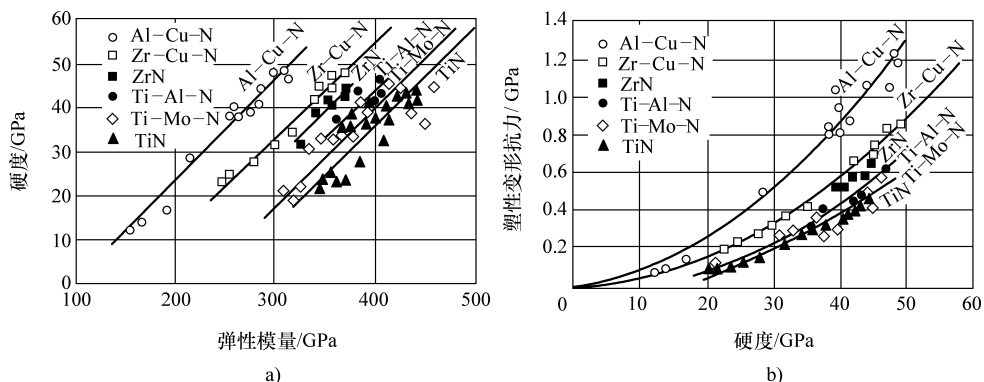


图 5-14 硬相形成元素含量对纳米复合涂层力学性能的影响

a) 硬度与弹性模量 b) 塑性变形抗力与硬度

3. 耐磨性

磨损是材料从处于固态接触的一个或两个表面的转移，材料抵抗磨损的能力即为耐磨性。磨损方程的一般形式是基于 Holm^[54] 电接触研究和后来 Archard^[55] 的工作之间的关系建立起来的。他们分析了两粗糙金属表面的干滑动磨损，发现二者之间真实的接触面积取决于对接触起作用的法向荷载和金属的硬度。滑动时，微凸体由于接触而发生凸起和断裂，磨损就通过这些微凸体上的碎片损失而

发生。研究结果提出了 Archard 磨损方程,即由于磨损而发生的材料转移的总体积 (V_w) 与总的滑动距离 (d) 和外加正向力 (F_N) 成正比,而与相对较软表面的硬度或屈服应力 (H) 成反比,如下式所示

$$V_w = K \frac{F_N}{H} \cdot d \quad (5-8)$$

磨损的深度 (δ) 可表示为

$$\delta = K \frac{F_N}{H} \cdot \frac{d}{A} \quad (5-9)$$

式中, A 为接触面积; $V = \delta A$; K 为磨损系数^[56]。

当施加的法向应力等于较软材料的硬度或屈服应力时,磨损系数 K 是一个等于每单位滑动距离的磨损体积的比例常数。方程 (5-8) 适用于各种材料,包括陶瓷的滑动磨损情形。磨损系数 K 是无量纲量,且可以简单表示磨损程度;典型金属的磨损系数一般在 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ (严重磨损) 和 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ (中等程度的磨损)^[57]。

对于纳米薄膜的耐磨性,多数研究集中在均质纳米结构涂层或薄膜上^[58],仅有少数研究针对纳米复合薄膜及纳米多层膜进行。但是从现有的研究看来,合理搭配的材料与结构可以获得优于传统粗晶材料的耐磨性。Han 等^[59]研究了纳米结构金属涂层在不同磨损条件下的摩擦磨损行为,发现纳米金属涂层及其相应的粗晶金属涂层的摩擦磨损行为存在显著差别。纳米金属涂层优良的摩擦性能与其独特的显微结构及力学性能有关。Thiemig 等^[60]采用电沉积方法制备了纳米 TiO_2 颗粒增强的镍基纳米复合涂层,并研究了该涂层的微观结构和力学性能。结果表明,涂层的维氏显微硬度随着 TiO_2 纳米颗粒含量的增加而增加,其耐磨性也由于纳米颗粒的掺杂及电流密度的降低而得到改善。张广安采用磁控溅射法在单晶硅片表面制备了 Al/AlN 纳米多层膜^[61],实验证明在一定的 Al/AlN 层厚比条件下,改变调制周期,能够保持 Al/AlN 膜的优异摩擦磨损性能,但是硬度较低的薄膜由于承载能力不够,不能够保持优良的摩擦磨损性能。

对于上述这些现象没有确切的理论加以解释,可以用纳米复合薄膜中晶粒内部、晶粒界面和纳米多层膜的邻层界面上的位错滑移障碍比传统材料多,滑移阻力比传统材料大来解释。

从结构上看,纳米复合膜及多层膜的晶粒小、原子排列的晶格缺陷的可能性大,晶粒内的晶格点阵畸变和晶格缺陷的增加,使晶粒内部的位错滑移障碍增加;晶界长度也比传统晶粒的晶界长得多,使晶界上的位错滑移障碍增加。此外,纳米复合膜及多层膜中相邻相界面结构也非常复杂,不同材料的位错能的差异,导致界面上的位错滑移阻力增大,因此使纳米复合膜及多层膜发生塑性变形的流变应力增加,并且这种作用随着调制波长的减小而增强。

5.4 几种典型的纳米复合涂覆层的强化机理

在工程实际中,几种常用的纳米复合涂层包括金属基、陶瓷基及聚合物基纳

米复合材料,同传统复合涂层材料相比,纳米复合涂层在强度、韧性、硬度、耐腐蚀、耐热及耐高温等方面的性能得到显著改善,且部分涂层可以同时兼具上述多种优良性能。但不同的纳米复合涂层材料的性能强化机理不同,因而有必要了解纳米复合涂层的强化机理,以期对纳米复合涂层材料的深入研究提供理论指导和学术探讨,从而促进纳米复合材料的研究、设计与应用。

金属基纳米复合涂层材料是由纳米级的金属或非金属粒子或纤维均匀地弥散在金属基体中而成,这样组成的复合涂层材料综合了几种材料的优点,具有优良的综合力学性能。对于金属基纳米复合涂层材料的强化机理,目前还没有一个确定的解释,一般认为是纳米粒子处于晶界处,阻止了位错的运动从而提高了硬度和强度等力学性能。有关金属基纳米复合涂层材料力学性能明显改善更确切的原因可归结为如下几个方面:

1) 与长纤维增强复合材料不同,基体和增强体都将承担载荷,但颗粒与纤维的增强效果不同。颗粒增强复合材料的强度与颗粒在基体中分布的平均间距有关。随颗粒间距增大,复合材料的强度下降,也就是说,在同样体积含量下,颗粒越细,增强效果越好。

2) 纤维的强度和长径比远高于颗粒,因此晶须的增强效果要比颗粒显著。但无论是颗粒增强,还是纤维增强,复合材料的强度是随着增强体含量的增加而增加。

3) 颗粒和纤维增强金属基纳米复合材料的模量基本符合混合法则。由于颗粒与纤维增强体材料在模量上差别不大,因而两者对模量的增强效果是接近的。

4) 与对强度的增强效果相比,颗粒对复合材料模量的增强效果十分明显,但仍然低于纤维,这是由于颗粒形状对模量增强效果有一定的影响。

5) 采用颗粒和纤维增强金属基纳米复合材料时,在高温下的强度和模量一般要比其基体合金的高。与室温时相同,复合材料的高温强度及高温模量也随颗粒或纤维的体积含量的增加而提高。

以轻质镁基纳米复合材料的强化理论研究为例,解释纳米增强轻质金属基复合材料力学性能的提高可以从复合承载效应、晶粒细化、基体和增强相的热胀失配以及 Orowan 强化几个方面来考虑。

镁基纳米复合材料的主要强化机制是载荷从基体向增强体的传递,增强体是载荷的主要承担者,因此复合承载效应是很重要的强化因素。从基体到增强相的应力转移是通过两者的界面来维持的。外载负荷的转移是通过剪切应力实现的,这种剪切应力是作用于增强体与基体界面上的。

为了克服 Cox^[62] 提出模型的缺点,从基体到纤维端面的应力转移被忽略。对于短纤维的拉伸应力转移不能忽略,因为短纤维的纵横比影响镁基复合材料的强度比较大。Aikin 等^[63] 改进了剪切滞后模型,使得镁基复合材料变形时应力转移屈服强度计算公式变为

$$\sigma_c = \sigma_m \left(1 + \frac{(L+t)A}{4L} \right) f + \sigma_m (1-f) \quad (5-10)$$

式中, σ_m 为未增强基体的屈服强度; f 为增强体的体积分数 (增强体可以是纤维、颗粒及晶须); L 为平行于应力方向的增强体尺寸; t 为增强体的厚度; $A = L/t$ 为增强体的纵横比。

对于等轴颗粒, 由于应力转移的屈服强化 $\Delta\sigma_{\text{Load}}$ 为

$$\Delta\sigma_{\text{Load}} = \sigma_c - \sigma_m = 0.5\sigma_m f \quad (5-11)$$

增强体加入到镁等基体中起到第二重要作用是晶粒尺寸减小导致强度增强。由于晶界能有效地阻碍位错运动, 使材料强化, 因此晶粒越细, 晶界浓度越高, 强化作用越大。根据 Hall - Petch 关系式, 强化量与晶粒尺寸的关系为

$$\Delta\sigma_{\text{Hall-Petch}} = k_y d_m^{-1/2} \quad (5-12)$$

式中, k_y 为与晶界结构有关的 Hall - Petch 正常数; d_m 为基体的平均晶粒大小。

基体和增强相的热胀失配造成的残余热应力强化也是镁基纳米复合材料的一种重要强化机理。它是由于加热或冷却过程中温度分布不均而致。在有较大温差处, 热应力将引起塑性变形, 当温差消失后, 残余应力会保留下来。这种塑性变形是冷却 (或加热) 时心表温差引起的热应力作用的结果。在高温下, 由于温度周期变化, 应力能达到屈服应力和复合材料塑性变形。在基体和增强相界面由于热胀失配造成的强化可表达为^[64]

$$\Delta\sigma_{\text{CTE}} = \sqrt{3}\beta G_m b \sqrt{\frac{12V_p \Delta\alpha \Delta T}{bd_p}} \quad (5-13)$$

式中, β 为强化系数; G_m 为基体的剪切模量; V_p 为增强颗粒的体积分数; b 为基体的伯格斯常数; $\Delta\alpha$ 为颗粒与基体的热膨胀系数之差; ΔT 为温差; d_p 为颗粒的直径。

根据 Orowan 的弥散强化理论, 当增强颗粒尺寸较小时 ($d < 1\mu\text{m}$), 位错在外力作用下运动, 除绕过颗粒外, 还会在颗粒周围留下位错环, 并随着位错的不断绕过, 这种位错环也不断地增加, 从而使位错通过的阻力加大, 进而强化基体^[65]。由 Orowan 过程的屈服应力增加 $\Delta\sigma_{\text{Orowan}}$ 可以用下式表达^[66]

$$\Delta\sigma_{\text{Orowan}} = \frac{0.13G_m b}{d_p \left[\left(\frac{1}{2f} \right)^{1/3} - 1 \right]} \ln \frac{d_p}{2b} \quad (5-14)$$

式中, f 和 d_p 分别为颗粒增强相的体积分数和颗粒直径; G_m 为基体的剪切模量; b 为基体的伯格斯常数。

根据上述强化模型, 把各种强化因素引起的强化效果叠加起来, 可以定量计算各种强化机理的贡献。镁基纳米复合材料的高强度并不是这些强化作用简单的叠加, 而是这些因素相互之间协同作用的结果, 一般可表述为平方和的平方根形式^[67]

$$\Delta\sigma = \sqrt{(\Delta\sigma_{\text{Load}})^2 + (\Delta\sigma_{\text{CTE}})^2 + (\Delta\sigma_{\text{Orowan}})^2 + (\Delta\sigma_{\text{Hall-Petch}})^2} \quad (5-15)$$

我们应用式 (5-11) ~ 式 (5-15) 计算了不同强化机理对 AZ91/ (CNT + SiC) 纳米混杂复合材料屈服强度增加的贡献。研究发现^[68]: 提出的四种强化机理能够很好地解释 AZ91/ (CNT + SiC) 纳米混杂复合材料的强化机制, 表明在

金属基纳米尤其是混杂纳米复合材料中考虑残余热应力和 Orowan 强化作用的贡献是必要的,而界面结合良好、分布均匀的混杂增强相还有助于提高基面滑移系统和非基面滑移系统的活动性。

同金属及合金材料相比,陶瓷具有耐磨性好、硬度高以及耐热性和耐蚀性好等特点,但是它的最大缺点是脆性大。通过往陶瓷中加入或生成纳米级的颗粒、纤维、晶须及晶片等,可以使陶瓷的韧性大大改善,而且强度及模量也得到提高。纳米陶瓷复合涂层材料就是指异质相纳米颗粒均匀地弥散在陶瓷基质中的复合材料。当纳米粒子主要分布于基质晶粒内部时称为晶内型纳米陶瓷复合材料;当纳米粒子主要分布于基质晶粒间界时称为晶间型纳米陶瓷复合材料。这两种复合形态同时存在时,称为混合型纳米陶瓷复合材料。陶瓷基纳米复合材料力学性能明显改善的原因可归纳为:

1) 纳米级弥散相抑制了陶瓷基体晶粒生长和减轻了晶粒的异常长大,起到了细晶强化作用。

2) 在弥散相内或弥散相周围存在着高的局部应力,这种应力是基体和弥散相之间热膨胀失配而产生的,使冷却期间产生位错。纳米级粒子钉轧或进入位错区使基体晶粒内形成亚晶界,使基体晶粒再细化而起增强作用。

3) 纳米级粒子周围的局部拉伸应力引起穿晶断裂,并由于硬粒子对裂纹尖端的反射作用而产生钝化。破坏模式从穿晶和晶间到单纯晶间断裂,晶界相的改变和对高温力学性能影响的减小,使高温力学性能获得明显改善。

4) 纳米级粒子的高温牵制位错运动,从而也能使高温力学性能获得明显改善。

此外,无机纳米颗粒均匀地弥散在有机高分子基质中的高分子基纳米复合涂层材料也是很有发展前途的重要复合材料。这是因为该材料不仅具有比强度高、比模量高和热稳定性好等优良的力学性能,同时还具有多种功能性,如良好的耐蚀性、耐磨性以及电学、光学、磁学性能等。高分子基纳米复合涂层材料增强增韧机理主要包括物理化学作用增强增韧机理、微裂纹化增强增韧机理、裂缝与银纹相互转化增强增韧机理、临界基体层厚度增韧机理、物理交联点增强增韧机理等。其中微裂纹化增强增韧机理、裂缝与银纹相互转化增强增韧机理是比较被广泛接受的两种。

从微观力学的角度来看,通过适当工艺将刚性纳米粒子均匀地分散在基体中,当基体受到外力冲击时,由于刚性无机粒子的存在产生应力集中效应,易激发周围树脂基体产生微裂纹(或银纹),吸收一定形变功,同时粒子之间的基体也产生屈服和塑性变形,吸收冲击能。此外,刚性粒子的存在使基体树脂裂纹扩展受阻和钝化,最终停止,不至于发展为破坏性开裂,从而产生增韧效果^[69,70]。但当粒子加入太多时,在外力冲击下会产生更大银纹或塑性变形,并发展为宏观开裂,冲击强度反而下降。在纳米复合材料受到外加拉伸载荷时,当载荷达到一定值,在基体中会产生一些微裂纹,由于纳米刚性无机粒子的存在,阻止了微裂纹的生长和扩展,从而使纳米复合材料具有承受更高载荷的能力。这

就是从微细观力学角度进行解释的微裂纹化增强增韧机理。

有关裂缝与银纹相互转化增强增韧机理最初是由 Tjong 等人^[71]通过实验观察提出来的。Tjong 等通过 SEM 和 TEM 等手段,研究了纳米填料改性聚丙烯(PP)塑料过程中纳米无机粒子对塑料增强增韧的裂缝与银纹变化现象,并提出了裂缝与银纹相互转化机理,从纳米粒子的小尺寸填充裂缝空隙使裂缝又转化为银纹导致的纳米无机粒子增强增韧方面对该类实验现象进行了成功解释,如图 5-15 所示。在外界应力作用下形成裂缝的断裂高分子链(见图 5-15a)或卷曲的高分子链(见图 5-15b)可以同纳米无机粒子活性表面产生较强的作用力而重新连接起来,形成类似原银纹状态结构,从而阻止了裂缝的扩展。它使得要进一步增加外界能量或应力才能发生宏观断裂。这样复合材料的韧性和强度就得到提高。

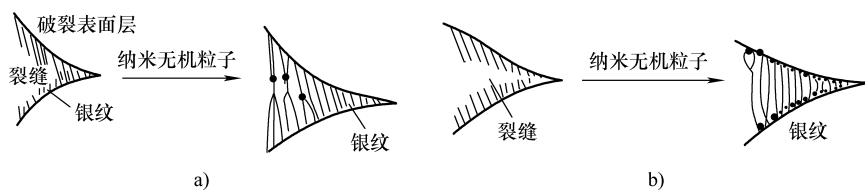


图 5-15 纳米无机粒子与高分子链连接示意图

a) 断裂高分子链 b) 卷曲高分子链

由于复合材料的强度和韧性都与材料本身的内部缺陷或外部应力所引起的裂缝与银纹有关,而且从断裂力学的角度来看,高分子的冲击断裂及拉伸断裂过程是一个裂缝扩展过程,因此高分子材料的冲击韧性和拉伸强度的改变与聚合物中的裂缝扩展或消失相关。由于不同的聚合物产生的银纹数量及形态和结构不同,所以纳米粒子对不同聚合物的增强增韧效果有所不同。

“裂缝与银纹相互转化”机理可解释为:聚合物在外力或外部能量作用下,由于结构缺陷或结构不均匀性所造成的应力集中而产生银纹化。由于形成银纹需要消耗大量能量,这些能量包括生成银纹时的塑性功、银纹扩展时的黏弹功、形成银纹空洞的表面功以及高分子链断裂的化学链断裂能等,在应力作用下进一步发展成裂缝。在无纳米粒子时,聚合物在内、外应力作用下,形成的银纹可进一步发展成破坏性裂缝,导致材料宏观裂缝;而在纳米粒子存在下,纳米无机粒子进入裂缝空隙内部,通过纳米无机粒子活性表面和活性原子中心与高分子链的作用力形成“丝状连接”结构,而使产生的裂缝又转化为银纹状态。由于裂缝被终止而转化为银纹状态阻断了高分子材料的断裂,因此需要再消耗更多的外界能量或更大的应力才能使材料断裂,从而提高了材料的冲击韧性和拉伸强度,起到增强增韧效果。从银纹转化为裂缝的过程可知,当银纹生长时,在银纹本体界面上引发微纤破裂,裂缝通过破坏微纤而逐渐推进和扩展,在此过程中,若存在额外的物质与高分子微纤作用,这种裂缝的扩展将被阻延而向原银纹转变,而纳米粒子的存在就可以提供这种作用力。当纳米无机粒子含量过多形成团聚体至一

定尺寸时, 由于团聚体尺寸超过裂缝体内部空隙, 纳米无机粒子不能进入裂缝内部, 使裂缝不能转化成银纹状态, 此时纳米无机粒子起到应力集中点作用而使材料韧性和强度降低。

以上对各种纳米复合涂层材料的增强机理的理解都是针对某些特定的复合体系得出的, 因而都存在一定的局限性, 有的对增强增韧解释比较合理, 而有的只对增韧进行了解释。不管哪种机理由于都是基于部分实验结果的分析, 因而都有其局限性, 应当相互借鉴、相互补充并不断发展。

参 考 文 献

- [1] 刘红. 金属材料表面纳米化研究现状 [J]. 石油工程建设, 2010, 36 (3): 11-16.
- [2] 刘刚, 周蕾. 工程金属材料的表面纳米化技术 (一) [J]. 纳米科技, 2006, 3 (1): 56-60.
- [3] 朱其芳, 孙泽明, 朱宝宏, 等. 超声冲击纳米化对7B04 高强铝合金疲劳性能的影响[J]. 纳米科技, 2009, 6 (6): 25-28.
- [4] 郭卫凡. 表面纳米化处理对铝、镁合金性能的影响 [J]. 金属功能材料, 2009, 16 (6): 55-59.
- [5] 刘莉莉, 揭晓华, 于能, 等. 45 钢表面增压喷丸纳米化及其耐磨性研究 [J]. 热加工工艺, 2009, 38 (14): 124-126.
- [6] 王镇波, 雍兴平, 陶乃谔, 等. 表面纳米化对低碳钢摩擦磨损性能的影响 [J]. 金属学报, 2001, 37 (12): 1251-1255.
- [7] Roland T, Retraint D, Lu K, et al. Fatigue life improvement through surface nanostructuring of stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment [J]. Scripta Materialia, 2006, 54 (11): 1949-1954.
- [8] Wang Z B, Tao N R, et al. Effect of surface nanocrystallization on friction and wear properties in low carbon steel [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 352 (1-2): 144-149.
- [9] Sergueeva A V, Stolyarov V V, Valiev R Z, et al. Enhanced superplasticity in a Ti-6Al-4V alloy processed by severe plastic deformation [J]. Scripta Materialia, 2000, 43 (9): 819-824.
- [10] Mishra R S, Stolyarov V V, Echer C, et al. Mechanical behavior and superplasticity of a severe plastic deformation processed nanocrystalline Ti-6Al-4V alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 298 (1-2): 44-50.
- [11] Gun K Y, Kim W G, Lee C S, et al. Microstructural influence on low-temperature superplasticity of ultrafine-grained Ti-6Al-4V alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 410-411: 156-159.
- [12] Yong X P, Liu G, Lu K. Characterization and properties of nanostructured surface layer in a low carbon steel subjected to surface mechanical attrition [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2003, 19 (1): 1-4.
- [13] Tao N R, Tong W P, Wang Z B, et al. Mechanical and wear properties of nanostructured surface layer in iron induced by surface mechanical attrition treatment [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2003, 19 (6): 563-566.

- [14] Hou L F, Wei Y H, Liu B S, et al. Microstructure evolution of AZ91D induced by high energy shot peening [J]. Transaction of Nonferrous Metal Society of China, 2008, 18 (5): 1053 – 1057.
- [15] 雍兴平, 刘刚, 吕坚, 等. 低碳钢表面纳米化处理及结构特征 [J]. 金属学报, 2002, 38 (2): 157 – 160.
- [16] Guan X S, Dong Z F, Li D Y. Surface nanocrystallization by sandblasting and annealing for improved mechanical and tribological properties [J]. Nanotechnology, 2005, 16 (12): 2963 – 2971.
- [17] Chen C, Shang C J, Li D Y. Surface nanocrystallization of Al – plated steel for application in the exhaust system of vehicles [J]. Wear, 2009, 267 (1 – 4): 345 – 349.
- [18] Wang X Y, Li D Y. Mechanical, electrochemical and tribological properties of nanocrystalline surface of 304 stainless steel [J]. Wear, 2003, 255 (7 – 12): 836 – 845.
- [19] Zhang Y S, Han Z, Lu K. Fretting wear behavior of nanocrystalline surface layer of copper under dry condition [J]. Wear, 2008, 265 (3 – 4): 396 – 401.
- [20] Liu G, Wang S C, Pan D, et al. Low carbon steel with nanostructured surface layer induced by high energy shot peening [J]. Scripta Materialia, 2001, 44 (8/9): 1791 – 1795.
- [21] Chen X H, Lu J, Lu L, et al. Tensile properties of a nanocrystalline 316L austenitic stainless steel [J]. Scripta Materialia, 2005, 52 (10): 1039 – 1044.
- [22] Li D, Chen H N, Xu H. The effect of nanostructured surface layer on the fatigue behaviors of a carbon steel [J]. Applied Surface Science, 2009, 255 (6): 3811 – 3816.
- [23] 韩同伟. 316L 不锈钢表面纳米化后的低周疲劳性能研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2006.
- [24] 石东燕. 316L 不锈钢表面纳米化后疲劳性能初步探讨 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2006.
- [25] Villegas J C, Shaw L L, Dai K, et al. Enhanced fatigue resistance of a nickel – based hastelloy induced by a surface nanocrystallization and hardening process [J]. Philosophical Magazine Letters, 2005, 85 (8): 427 – 438.
- [26] Wang K, Tao N R, Liu G, et al. Plastic strain – induced grain refinement at the nanometer scale in copper [J]. Acta Materialia, 2006, 54 (19): 5281 – 5291.
- [27] Dai K, Shaw L. Comparison between shot peening and surface nanocrystallization and hardening processes [J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 463 (1 – 2): 46 – 53.
- [28] Dai K, Shaw L. Analysis of fatigue resistance improvements via surface severe plastic deformation [J]. International Journal of Fatigue, 2008, 30 (8): 1398 – 1408.
- [29] Koehler J S. Attempt to design a strong solid [J]. Physical Review B, 1970, 2 (2): 547 – 551.
- [30] Shih J S, Dove D B. Ti/Ti – N Hf/Hf – N and W/W – N multi – layer films with high mechanical hardness [J]. Applied Physics Letters, 1992, 61 (6): 654 – 656.
- [31] Wu T B. Effect of screening singularities on the elastic constants of composition – modulated alloys [J]. Journal of Applied Physics, 1982, 53 (7): 5265 – 5268.
- [32] Koehler J S. Attempt to design a strong solid [J]. Physics of Review B, 1970, 2 (2): 547 – 551.
- [33] Yang W M C, Tsakalakos T, Hilliard J E. Enhanced elastic modulus in composition – modulated gold – nickel and copper – palladium foils [J]. Journal of Applied Physics, 1997, 48 (3): 876 – 879.

- [34] Helmersson U, Todorova S, Barnett S A, et al. Growth of single - crystal TiN/VN strained - layer superlattice with extremely high mechanical hardness [J]. Journal of Applied Physics, 1987, 62 (2): 481 - 484.
- [35] Vepřek S, Nesladek P, Niederhofer A, et al. Recent progress in the superhard nanocrystalline composites: towards their industrialization and understanding of the origin of the superhardness [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108 - 109: 138 - 147.
- [36] Lu Y H, Sit P, Hung T F, Chen H Y, et al. Effects of B content on microstructure and mechanical properties of nanocomposite Ti - Bx - Ny thin films [J]. Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2005, B23 (2): 449 - 457.
- [37] 任毅, 周家斌, 付志强, 等. 纳米多层超硬膜力学性能研究进展 [J]. 金属热处理, 2007, 32 (5): 6 - 9.
- [38] Courtney T H. Mechanical behavior of material [M]. New York: McGraw - Hill, 1990.
- [39] Shinn M, Hultman L, Barnett S A. Growth, structure and microhardness of epitaxial TiN/NbN superlattices [J]. Materials Research Society, 1992, 7 (4): 901 - 911.
- [40] Pacheco E S, Mura T. Interaction between a screw dislocation and a bimetallic interface [J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solid, 1969, 17 (3): 163 - 170.
- [41] Chu X, Barnett S A. Model of superlattice yield stress and hardness enhancements [J]. Journal of Applied Physics, 1995, 77 (9): 4403 - 4411.
- [42] Krzanowski J E. The effect of composition profile sharp on the strength of metallic multilayer structures [J]. Scripta Metallurgica Materialia, 1991, 25 (6): 1465 - 1470.
- [43] Sevilano J G, Haasen P, Gerold V, et al. Strength of metals and alloys [D]. Oxford: Pergamon, 1980, 819 - 825.
- [44] Hall E O. The deformation and ageing of the mild steel; III discussion of result [J]. Proceeding of the Physical Society. Section B, 1951, 64 (9): 747 - 753.
- [45] Dieter G E. Mechanical metallurgy [M]. New York: McGraw - Hill, 1986.
- [46] Anderson P M, Li C. Hall - petch relations for multilayered materials [J]. Nanostructure Materials, 1995, 5 (3): 349 - 362.
- [47] Anderson P M, Foeckw T, Hazzledine P M. Dislocation - based deformation mechanisms in metallic nanolaminates [J]. MRS Bulletin, 1999, 24 (2): 27 - 33.
- [48] Li G Y, Han Z H, Tian J W, et al. Alternating stress field and superhardness effect in TiN/NbN superlattice films [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2002, 20 (3): 674 - 677.
- [49] Jankowski A F, Tsakalakos T. The effect of strain on the elastic constants of noble metals [J]. Journal of Physics F: Metal Physics, 1985, 15 (6): 1279 - 1292.
- [50] Streitz F H. Elastic properties of metallic films and multilayers [D]. Baltimore, MD: Johns Hopkins University, 1992.
- [51] Cammarata R C, Sieradzki K. Effects of surface stress on the elastic moduli of thin films and superlattices [J]. Physical Review Letters, 1989, 62 (17): 2005 - 2008.
- [52] Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 125 (1 - 3): 322 - 330.
- [53] 徐滨士. 纳米表面工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 157 - 162.

- [54] Holm R. Electrical contacts: principles and applications [M]. Berlin and New York: Springer – Verlag, 1967.
- [55] Archard J F. Contact and rubbing of flat surface [J]. Journal of Applied Physics, 1953, 24 (8): 981 – 988.
- [56] Chattopadhyay R. Surface wear: analysis, treatment, and prevention [M]. ASM International, Materials Park, USA, OH, 2001: 59 – 61.
- [57] Rabinowicz E. Wear coefficients: metals, wear control handbook [M]. American Society of Mechanical Engineers, 1980: 475 – 506.
- [58] Mishra R, Basu B, Balasubramaniam R. Effect of grain size on the tribological behavior of nanocrystalline nickel [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 373 (1 – 2): 370 – 373.
- [59] Han Z, Zhang Y S, Lu K. Friction and wear behaviors of nanostructured metals [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2008, 24 (4): 483 – 494.
- [60] Thiemiig D, Bund A. Characterization of electrodeposited Ni – TiO₂ nanocomposite coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202 (13): 2976 – 2984.
- [61] 张广安, 吴志国, 王明旭, 等. Al/AlN 多层膜的摩擦磨损性能研究 [J]. 摩擦学学报, 2007, 27 (3): 204 – 209.
- [62] Cox H L. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials [J]. British Journal of Applied Physics, 1952, 3 (3): 72 – 79.
- [63] Aikin Jr R M, Christodoulou L. The role of equiaxed particles on the yield stress of composites [J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1991, 25 (1): 9 – 14.
- [64] Dai L H, Ling Z, Bai Y L. Size – dependent inelastic behavior of particle – reinforced metal – matrix composites [J]. Composites Science and Technology, 2001, 61 (8): 1057 – 1063.
- [65] 陶杰, 赵玉涛, 潘蕾, 等. 金属基复合材料制备新技术导论 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 82 – 85.
- [66] Zhang Z, Chen D L. Consideration of orowan strengthening effect in particulate – reinforced metal matrix nanocomposites: a model for predicting their yield strength [J]. Scripta Materialia, 2006, 54 (7): 1321 – 1326.
- [67] Goh C S, Wei J, Lee L C, et al. Properties and deformation behaviour of Mg – Y₂O₃ nanocomposites [J]. Acta Materialia, 2007, 55 (15): 5115 – 5121.
- [68] Zhou Xia, Su Depeng, Wu Chengwei, et al. Tensile mechanical properties and strengthening mechanism of hybrid carbon nanotube and silicon carbide nanoparticle – reinforced magnesium alloy composites. Journal of Nanomaterials, 2012, Article ID 851862, doi: 10.1155/2012/851862.
- [69] Michler G H, Adhikari R, Henning S. Toughness enhancement of nanostructured amorphous and semicrystalline polymers [J]. Macromolecular Symposia, 2004, 214 (1): 47 – 72.
- [70] 万超瑛, 张隐西, 张勇. 刚性无机粒子增韧聚氯乙烯/有机蒙脱土复合材料的结构与性能研究. 聚氯乙烯, 2006, (7): 20 – 24.
- [71] Tjong S C, Bao S P, Liang G D. Polypropylene/montmorillonite nanocomposites toughened with SEBS – g – MA: Structure – property relationship [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005, 43 (21): 3112 – 3126.

第6章 表面及涂覆层纳米力学性能实验表征

6.1 纳米力学概述

纳米力学是伴随着纳米科学技术的发展而兴起和发展的一门新学科。纳米力学包含了两层含义：一为纳米尺度力学，即研究特征尺度为 $1 \sim 100\text{nm}$ 之间的微细结构所涉及的力学问题；二为纳观力学，即从纳米的尺度上展示的力学新观察^[1]。由于纳米材料的特殊尺度效应，它不仅具有某些连续介质的特征，同时具有离散特征，这就使得人们的研究方法可以从两个方向来进行，即应用宏观连续介质力学的方法来研究具有离散特征的纳米力学及应用量子力学、分子动力学等具有离散特征的研究方法来研究具有连续介质特征的纳米力学。它们的共同目的是用来描述纳米材料或结构所具有的独特性能。

纳米力学的范畴可从不同的视角来考察。从研究的手段上，可分为纳米计算力学、纳米实验力学和纳米力学理论。纳米计算力学包括不同类型的数值模拟方法，如基于量子力学的计算方法、大规模分子动力学计算和多尺度计算，有关纳米计算力学方法将在第8章第8.2和第8.3节展开讨论。纳米实验力学也有两层含义：一是对特征尺度为 $1 \sim 100\text{nm}$ 之间的微细结构进行的实验力学研究；二是以纳米层次的分辨率来测量力学场。从具有纳米尺度的特殊构形上，可包含纳米薄膜力学、纳米晶体力学等内容，有关这方面的内容可分别参考本书第4章第4.4节和第5章第5.2节及5.3节。此外，从研究的问题上，纳米力学还可区分为纳米塑性力学、纳米断裂力学、纳米结构稳定性等内容。纳米塑性力学探讨在纳米尺度上的形变特征，涉及纳米结构形变机制的转变、位错在纳米尺度的形态等，纳米材料形变的一些特点亦可参阅已有的综述^[2-5]。纳米断裂力学亦有两层含义，一是在裂纹尖端纳米区域上所出现的特征，如无位错区特征、高应变梯度特征、裂尖位错结构特征、纳米裂纹的萌生特征^[6]等；二是具有纳米尺度的微结构所特有的断裂行为，如纳米晶体的断裂及韧脆转变特征、纳米薄膜夹层的高约束特征^[7]等。

纳米表面工程中的纳米力学问题除了包含上述纳米力学基本含义之外，还包括纳米材料涂覆层与基体的表面与界面、涂覆层力学性能、涂覆层制备热力学与动力学、涂覆层性能强化机理等特定内涵。限于著者们的学识，本章主要涉及纳米表面工程中固态表面纳米压痕和划痕等实验力学内容，主要框架构建在纳米接触力学和微细尺度的连续介质力学之上。

6.2 纳米压痕力学

随着纳米表面工程的兴起和发展,薄膜、超薄膜材料的应用领域日趋广泛。在诸如集成电路(Integrated Circuit, IC)中的各种薄膜、磁存储介质表面的抗划镀层、微/纳电子机械器件(Micro-electromechanical System/Nano-electromechanical System, MEM/NEMS)中的各种薄膜、单层/多层膜结构的聚合物涂层等材料在亚微米、深亚微米甚至纳米尺度的机械性能表征上,纳米压痕实验作为一种有效的方法,可以应用于薄膜、超薄膜材料的硬度、弹性模量的测量以及纳米材料在正向应力作用下的诸如弹性/塑性形变、应变强化等力学性能和摩擦学性能的研究。

纳米压痕力学属于纳米实验力学范畴,是指采用具有很高的载荷和位移分辨力的纳米压痕技术,对材料表面和薄膜的力学性能进行实时检测和分析的新兴学科。纳米压痕技术又称深度敏感压痕(Depth Sensing Indentation)技术,是采用纳米压痕仪,在不用分离薄膜与基底材料的情况下通过连续记录载荷和压入深度而直接得到薄膜材料的许多力学性质(如弹性模量、硬度、屈服强度、断裂韧性、应力-应变曲线、黏弹行为、相变、冲击、疲劳及蠕变行为等)的一种新技术。该技术具有很高的载荷和位移分辨力,纳米压入的载荷一般小于0.1mN,压入深度小于100nm,载荷和位移分辨力分别小于0.01mN和1nm,而且对样品的几何尺寸和形状无特殊要求,还可用于众多传统材料的测试。

本节将着重对纳米压痕实验的实验设备、测量原理与特点、纳米压痕影响因素以及薄膜力学性能压痕检测等问题进行讨论。

6.2.1 实验设备

在纳米压痕试验中,一般使用专用的金刚石压头,在一定的正向负载的作用下,垂直压入样品表面。通过在试验过程中获得的负载/位移曲线,计算出样品的硬度、弹性模量;或者在压痕试验后,用原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)对压痕区域进行形貌观察,由此获得压痕的几何尺寸,计算出样品的硬度、弹性模量。目前用于纳米压痕试验的金刚石压头的几何外形,主要有三棱锥形(Berkovich压头)、圆锥形和球形等,其中最为常用的是三棱锥形的Berkovich金刚石压头,如图6-1所示^[8]。这是因为三棱锥形压头的3个面可以较好地交于一点,能够尽可能地减少压头几何形状的偏差给纳米压痕试验带来的

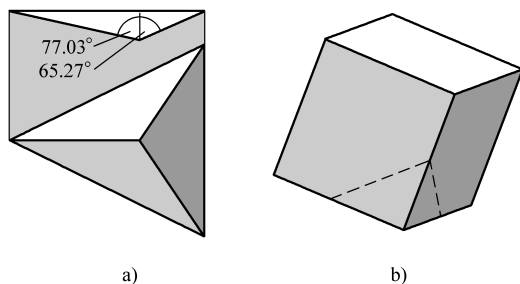


图6-1 Berkovich 金刚石压头及其三面直角角锥
a) 金刚石压头 b) 三面直角角锥

影响。

目前用于纳米压痕试验的仪器一般分为 2 大类：一种是专门的纳米硬度仪（Nano-hardness Tester, NHT），它通过电磁力驱动压头在 X , Y , Z 3 个方向上运动，并探测作用力大小，3 个方向上的位移信号由 3 组相互独立的平板电容器结构通过电容量的变化来获得，竖直（ Z ）方向上的作用力和位移即为压力和压入深度，如图 6-2 所示^[9,10]。另一种是原子力显微镜（Atomic Force Microscopy, AFM）测试法。由于在 AFM 的系统中，AFM 针尖与试样之间的交互作用力会使微小悬臂摆动，当激光照射在悬臂的末端并形成摆动时，会使反射光的位置改变而造成偏移量，此时通过位置敏感探测器可记录此偏移量，从而通过信号处理能够获得悬臂的形变量。继而通过在原子力显微镜上安装带有金刚石压头的探针，以 AFM 自身的压电陶瓷管驱动带有压头的悬臂下压，压入深度由压电陶瓷管 Z 方向位移减去悬臂的形变量获得，压力可由悬臂的形变量和整个探针的弹性系数算出，如图 6-3 所示^[8]。

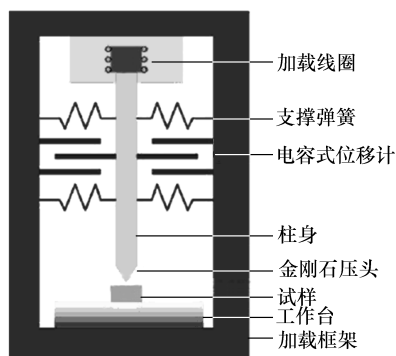


图 6-2 纳米硬度仪结构示意图

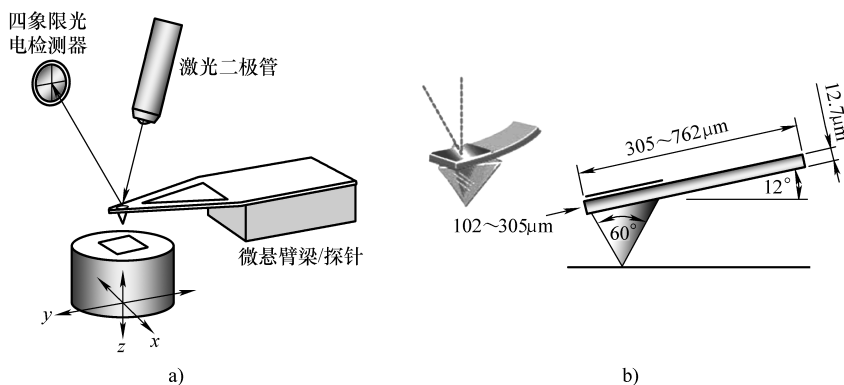


图 6-3 基于 AFM 的纳米压痕

a) AFM 压痕示意图 b) 放大的 AFM 用金刚石压头

6.2.2 纳米压痕实验测定薄膜硬度及弹性模量的原理

纳米压痕数据分析比较典型并且被目前商业纳米试验系统广泛采用的是 Oliver 和 Pharr 方法（经典力学方法）^[11]，它是在经典弹性接触力学的基础上，根据试验所测得的载荷—位移曲线，从卸载曲线的斜率求出弹性模量，而硬度值则可由最大载荷和压痕的残余变形面积求得。

关于通过载荷—位移曲线所提供的数据计算样品的硬度与弹性模量，Oliver 和 Pharr^[12] 根据 Sneddon^[13] 提出的不同的轴对称压头的几何外形与平整的弹性平

面之间压入深度的关系, 提出了一套计算方法。膜/基体系典型的纳米压痕载荷—位移曲线如图 6-4 所示^[12]。

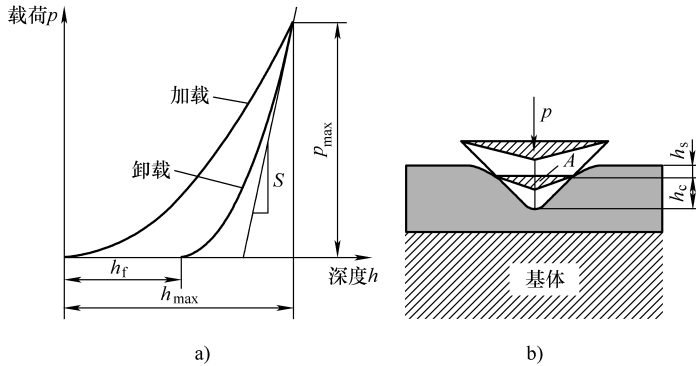


图 6-4 纳米压痕试验中载荷—压入深度/位移曲线及压入膜/基体系示意图

a) 载荷—压入深度/位移曲线 b) 压入膜/基体系

压入深度与负载之间的关系由下式^[14]确定

$$p = \alpha (h - h_f)^m \quad (6-1)$$

式中, p 为负载; h 为压入深度; h_f 为卸载后残留的压痕深度; α 是与几何常数、样品和压头各自的弹性模量和泊松比有关的常数; 指数 m 与压头的几何外形有关。

最大负载点 ($h_{\max}, p_{\max}$) 处的斜率 $\frac{dp}{dh}$ 定义为接触刚度 S , 由 S 可以得到减缩模量 E_r 。 S 与 E_r 之间存在下述关系^[14]

$$S = \frac{dp}{dh} = \gamma \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (6-2)$$

式中, γ 是当压痕为三角形或正方形时所引入的修正系数; A 为压头与样品弹性接触区域的投影面积。

样品的弹性模量可以通过由式 (6-2) 求得的减缩模量 E_r , 从下式^[12]算出

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (6-3)$$

式中, E 和 ν 为样品的弹性模量和泊松比; E_i 和 ν_i 为压头的弹性模量和泊松比。

样品的硬度为^[12]

$$H = \frac{p_{\max}}{A} \quad (6-4)$$

式中, $p_{\max}$ 为压入过程中的最大负载; A 为压痕的投影面积。

压痕面积根据在测量分析前预先通过实验确定的经验函数 F 进行估算^[12]

$$A = F(h_c) \quad (6-5)$$

式中, h_c 为压头与样品接触区域的垂直压入深度, 它是最大压入深度 $h_{\max}$ 和压头—样品接触区域边界处样品表面压入深度 h_s 的差值, 如图 6-5 所示^[14]。

h_s 可以通过下式^[15]求出

$$h_s = \varepsilon \frac{p_{\max}}{S} \quad (6-6)$$

式中, ε 为与压头几何外形有关的常数。

通过上述的式 (6-1) ~ (6-6), 结合实验中所获得的载荷—位移曲线, 就可以算出样品的硬度和弹性模量。

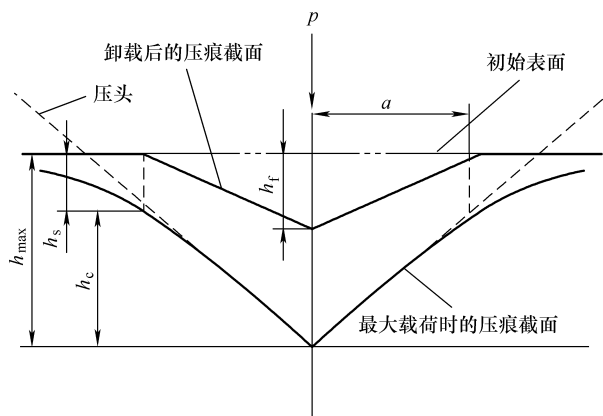


图 6-5 压痕截面示意图

与通过载荷—位移曲线计算硬度、弹性模量的方法不同, 通过 AFM 对卸载后留在样品表面的压痕进行测量, 得到压痕的投影面积, 根据式 (6-4) 也可以求出样品的硬度。通过比较两种方法测定的硬度数据, 发现当压痕周围存在由被挤出压入区域的材料所形成的凸起^[14]时, 这两种方法测得的硬度数据有一定的偏差, 使用 AFM 测量的压痕投影面积计算出的硬度小于使用载荷—位移曲线上的数据计算出的硬度; 而当不存在这样的凸起时, 两种方法所得的硬度基本相符^[14-16]。在上述方法中, 接触刚度 S 是通过卸载曲线确定的。连续刚度检测 (CSM) 做了有意义的改进, 通过在驱动压针运动的直流信号上叠加一个小幅正弦信号, CSM 就可以检测加载曲线任意点的接触刚度而不是像常规检测方法那样只检测卸载曲线上各点的接触刚度。这种方法的压痕深度很小, 因此适合纳米薄膜的力学性能检测^[17]。弹性恢复参数 ERP 定义为

$$ERP = (h_{\max} - h_c) / h_c \quad (6-7)$$

式中, ERP 与硬度和模量比值 H/E 线性相关, 表示的是材料发生弹性形变后恢复到原来状态的能力。

6.2.3 薄膜纳米压痕其他力学性能检测

1. 膜层形态构成的分析

纳米压痕试验可以用作研究薄膜均匀性的量化工具, 根据同一材料表面不同

区域压痕试验的多组载荷—深度曲线的重合程度,可判断材料表面力学性能的均匀性,重合程度越高则表明材料表层均匀性越好^[18]。

显微硬度总的来说遵从加和法则,即总硬度可表示为结晶相和无定形相按体积分数的硬度之和

$$H = W_c H_c + (1 - W_c) H_a \quad (6-8)$$

式中, H_c 、 H_a 分别为聚合物中结晶相和无定形相的本征显微硬度,它们可通过将 $H - W_c$ 曲线外推估算出来; W_c 为材料中结晶相的体积分数。

通过测定实际材料的硬度值可按式 (6-8) 计算出聚合物薄膜的结晶度。

2. 膜层与基体的界面结合性能

纳米压痕试验中,薄膜发生失效或脱落时,载荷—深度曲线上出现突变台阶,如图 6-6 所示,其对应的深度为膜厚,对应的载荷为膜层失效的临界载荷 L_c 。断面纳米压痕^[19]则提供了快速检测薄膜脱落并直接观察界面裂纹的试验方法,压痕试验的金刚石探针作用在靠近薄膜/基体界面的基体上以使三角形压痕的一边平行于膜层界面,施加垂直于膜层断面的载荷,

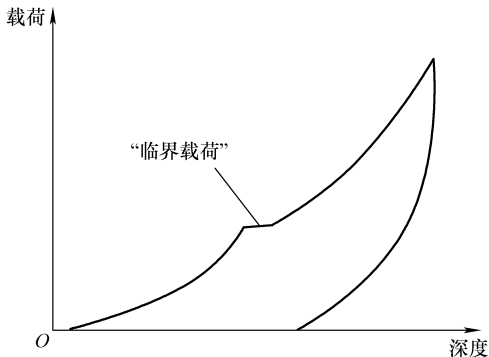


图 6-6 薄膜失效时载荷—深度曲线上形成的突变台阶

测定载荷—深度数据。薄膜失效时,金刚石探针的移动运动状态会突然变化,在载荷/深度曲线上形成突变台阶,由此可确定临界载荷,并可按照薄膜应变能释放速率等于界面表面能的概念计算界面断裂韧性。在对薄膜(涂层)/基体复合体系在压入过程中的复杂弹塑性力学行为进行简化处理之后,国外众多学者相继提出了压痕法测定薄膜(涂层)/基体界面结合强度的模型^[20,21],建立了载荷与界面力学参数之间的定量关系,从而可根据薄膜(涂层)开裂或剥离方式建立有效的薄膜(涂层)失效判据。但由于薄膜(涂层)/基体的界面结合强度是一个综合性能指标,其表征涉及膜层与基体复杂的弹塑性和断裂力学行为,因此,需要应用实验和理论模型数值分析相结合的方法实现对膜基界面结合强度做出准确的分析。

3. 膜层断裂韧性

薄膜的断裂韧性是研究材料强度及抗破坏能力的一个临界参数,断裂韧性按纳米压痕试验通常用两种方法进行估算,一种是根据贯穿膜厚的环形断裂释放能、裂纹尺寸和膜厚计算^[22],即

$$K_{IC} = \left[\left(\frac{E}{(1 - \nu^2) 2\pi C_R} \right) \left(\frac{U}{t} \right) \right]^{1/2} \quad (6-9)$$

式中, E 为弹性模量; $2\pi C_R$ 为薄膜平面的裂纹长度; ν 为泊松比; t 为膜厚; U 为断裂前后的应变能差, U 值可通过薄膜失效时在压痕载荷—深度曲线上的突变

台阶面积计算。

断裂韧性也可按常规方法计算^[23]，即

$$K_{IC} = \alpha \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{p}{C^{3/2}} \right) \quad (6-10)$$

式中， α 为经验常数可取 0.016；硬度 H 、模量 E 、断裂载荷 p 可以从纳米压痕试验直接得到； C 为探针中心到裂纹末端的长度。

该法适用于膜层和基体的模量失配较低且裂纹在膜层内的纳米压痕。

6.2.4 纳米压痕影响因素及其修正

1. 压头/样品的接触影响

Oliver 和 Pharr (OP) 方法只有在假设卸载时探针与压痕之间为完全弹性接触并遵循能量法则的情况下，硬度和模量值才被认为是准确可靠的。在很多情况下会因为探针尖端钝化、表面粗糙、试样不均匀使分析的条件不能满足而产生误差。在此情况下，纳米压痕试验可用于平行试验条件下较为准确的对比检测或用于其他数据分析，如参量 $p_{\max} = S^2$ 在撇开接触面积的情况下，可用来衡量材料抗压痕的能力。

压痕试验中探针与薄膜之间的接触面会产生滑动摩擦，一般静摩擦力的影响随压痕深度的增加而增加，脆性材料摩擦力的影响要大于韧性材料，因此通过压痕试验检测薄膜的弹性模量时如果忽略摩擦力的影响会带来较大误差^[24]。

2. 压痕尺寸效应

纳米压痕硬度值与压痕深度有很大关系，在深度较小处比在深度较大处测得的硬度值要大得多，这种现象被称作“压痕尺寸效应”。薄膜/基体的硬度是复合硬度，受薄膜、基体及其界面性质的影响。对于软薄膜/硬基体体系，按 OP 法确定的硬度在压痕深度很小时随深度增加，在接近基体处则受基体影响而上升，对于硬薄膜/软基体体系情况则相反^[25]。复合硬度在压痕深度极小时接近薄膜的硬度，在压痕深度很大时则接近基体的硬度。由于载荷可表示为压痕深度的函数，将薄膜/基体的总载荷 p_L 表示为薄膜载荷 p_{Lf} 基体分载荷 p_{Ls} 的指数形式之和^[26]，即

$$p_L = \exp(\gamma_L h) p_{Lf} + [1 - \exp(\gamma_L h)] p_{Ls} \quad (6-11)$$

式中， γ_L 为负值，在深度 h 极小时总载荷接近薄膜载荷； h 很大时则接近基体载荷。

据此通过对加卸载的载荷—深度试验数据的回归可以从薄膜/基体体系的数据中分离出薄膜和基体的力学性能。

压痕深度低于临界压痕深度时，基体对膜层硬度等力学性能的影响可以忽略，这一临界值只是膜厚的很小一部分，并随膜层与基体屈服强度之比 (Y_c/Y_s) 和探针尖端半径的增大而减小，压痕深度过大会产生基体效应，通常采用的是“1/10 经验法则”^[27]，即压痕深度为膜层的 1/10，则所测得的硬度值就非常接近真实硬度。薄膜很薄时采取分布加卸载测定膜层硬度或模量随深度的分布曲线，比较峰值大小可以定量的对比分析^[28]。

3. 蠕变影响

OP 数据分析法的前提是假设材料的压痕行为为完全弹性接触。在以下情况时蠕变效应会严重影响模量的测定^[29]：①材料本身为低熔点或软质材料。②卸载之前的保载时间太短。③卸载速率太慢。④载荷过大。保载期间的压痕深度随时间的延长大体符合对数蠕变方程^[30]

$$h = A \ln(Bt + 1) \quad (6-12)$$

式中， h 为最大载荷处的深度增加值； t 为时间； A 、 B 为拟合参数。

根据对数方程按不同的材料确定最大载荷处的保载时间，以保证相对蠕变速率值（单位时间的蠕变值与最大压痕深度之比）每分钟低于 1%，这样蠕变对硬度和弹性模量检测的影响就最小。在 OP 法数据处理中，文献 [29] 提出了接触深度 h_c 的校正方程来减小蠕变效应对试验结果的影响

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{p_{\max}}{S_e} = h_{\max} - \varepsilon p_{\max} \left(\frac{1}{S} - \frac{\dot{h}_h}{\dot{p}_u} \right) \quad (6-13)$$

式中， S_e 为校正的弹性刚度； S 为卸载开始时的表观接触刚度 dp/dh （ p 为载荷； h 为压头位移）；参数 $\dot{h}_h$ 为卸载前保载结束时探针位移速率，可通过检测卸载前保载过程中蠕变行为测得； $\dot{p}_u$ 为卸载速率。

4. Oliver 和 Pharr 经典纳米压痕力学分析方法的修正

如上所述，20 世纪 90 年代发展起来的纳米压痕数据分析方法，并不适用于所有的情形。采用这种分析方法，在计算接触深度和接触面积时常常存在着误差。Pharr 等^[31-34] 使用有限元模型帮助理解和克服这种标准分析方法的弊端，该模型能够识别两种误差的来源，首先是在样品表面的残余应力带来的误差，其次是弹性恢复以后凹痕形状的改变引起的误差。

表面残余应力对压痕力学性能的影响一直是多年来讨论的主题^[35-37]，研究认为压应力能导致硬度增加而拉应力则起相反的作用。使用有限元法可以模拟纳米压头压入处于残余拉伸或残余压缩应力状态材料中的纳米压痕过程。对铝合金 8009^[32] 进行纳米压痕有限元模拟证明了早期的实验观察结果^[38]，即如果存在残余应力，那么通过卸载曲线计算的接触面积是不正确的。在铝合金材料有限元模型中，使用流动应力为 425.6MPa 的理想弹塑性金属应力应变曲线模拟该材料的力学行为，它在 353.1MPa 时开始屈服且产生少量的形变强化。根据 Oliver 和 Pharr 法以及使用模拟卸载曲线，有限元模型可用于直接确定接触面积。图 6-7 表示了

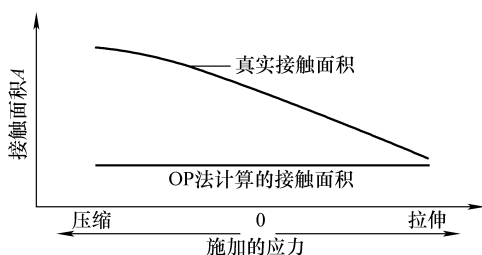


图 6-7 表面处于某种应力状态时使用 Oliver 和 Pharr 法计算的接触面积与实际接触面积之间存在显著的差异

接触面积随着残余应力的变化结果,可以看出,两种方法计算的接触面积的差异导致了铝合金弹性模量 E 和硬度 H 的误差^[32]。

接触面积计算错误是由于接触边缘凸起和凹陷的错误假设导致的,如图 6-8 所示。在 Oliver 和 Pharr 的分析中,对样品表面几何形状的假设与 Sneddon^[39] 提出的弹性表面压痕分析模型中使用的几何形状是相同的。很显然,对于有较大塑性变形的材料,在使用 Sneddon 弹性模型时很可能会引起较大的表面几何形状偏差。事实上,接触面积误差的产生还取决于测试样品表面的几何

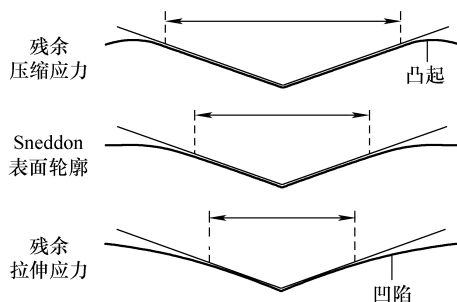


图 6-8 残余应力对凸起和凹陷的影响使得 Oliver 和 Pharr 标准分析法存在误差

形状与校准材料(如典型的熔融石英)表面几何形状的差异程度。即使测试样品没有残余应力,同校准材料相比,它的表面几何形状也有所不同,同时在给定深度处的接触面积也不同,这种情况经常出现在基底薄膜上^[40,41]。残余应力的存在使得使用 Oliver 和 Pharr 法计算接触面积存在较大误差的可能性增加。

凸起和凹陷问题一直是纳米压痕测试中的一个重要影响因素。然而,除了恢复压痕图像以确定真实的接触面积外,至今仍然没有一个有效的方法解决这一现象,甚至使用原子力显微镜或者电子显微镜观测压痕的边缘也是非常困难的。一个比较成功的方法^[42]就是测量 E_r^2/H 的比值而不是单独地测量 E_r 和 H 的值。因为 E_r 与 $1/\sqrt{A}$ 成正比例关系,而 H 与 $1/A$ 也成正比例关系,因此, E_r^2/H 应该与 A 无关,且不受凸起和凹陷的影响。虽然这种方法不能定量地研究力学性质,但它提供了一种确定力学性能随压痕深度变化或具有不同残余应力的相似样品之间力学性能变化的方法。

关于 Oliver 和 Pharr 分析法的另一误差是由于卸载以后纳米压痕几何形状的不正确假设而致^[33],而这还是由于测试样品和校准材料之间存在差异的缘故。在卸载以后表现出弹性恢复的材料上的纳米压痕形状不只是一个简单的尖端形状的压痕,准确地说,纳米压痕侧面的弹性恢复将产生非常微小的凸起变形(见图 6-9)。这种形状实际上取决于泊松比,所以标准的 Oliver 和 Pharr 法只有对材料的泊松比 $\nu =$

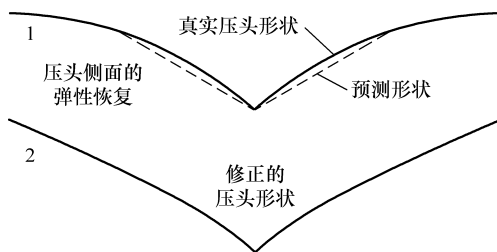


图 6-9 卸载后由于压头几何形状变化引起的误差可通过使用具有微小的凹面修正的压头及引入 γ 项进行修正

1—实验真实压头形状与模拟预测的形状不同
2—引入一个 γ 项修正的压头形状

0.17 时才是有效的, 而该值是作为标准材料的熔融石英的泊松比。

为了处理恢复的纳米压头几何形状的变化, 建议在分析中使用具有微小凹面的修正的纳米压头几何形状, 如图 6-9 所示^[33]。这需要对接触刚度 S 进行如前述公式 (6-2) 的修正。

式中, γ 是压头为不同几何形状时所引入的修正系数。

对于 Berkovich 金刚石棱锥压头, 最优修正值为

$$\gamma = \frac{\frac{\pi}{4} + 0.15483073 \cot \Phi \left(\frac{(1-2\nu_s)}{4(1-\nu_s)} \right)}{\left[\frac{\pi}{2} - 0.83119312 \cot \Phi \left(\frac{(1-2\nu_s)}{4(1-\nu_s)} \right) \right]^2} \quad (6-14)$$

式中, $\Phi = 70.32^\circ$ 。

对于立方体角锥该修正项非常大, γ 由下式给出

$$\gamma = 1 + \left(\frac{(1-2\nu_s)}{4(1-\nu_s) \tan \Phi} \right) \quad (6-15)$$

式中, $\Phi = 42.28^\circ$ 。

图 6-10 显示了修正的接触面积如何随着真实的 Berkovich 金刚石棱锥压头压入深度的变化而改变^[33]。

从接触力学的观点来看, 用 γ 修正压头几何形状的有效性还有待探讨, 因为它是基于不正确的纳米压头几何形状的假设来修正纳米压痕几何学上存在的误差。然而, 使用 γ 修正得到的 E 和 H 的值较好, 且与使用标准 Oliver 和 Pharr 分析法得到的值有明显的不同。

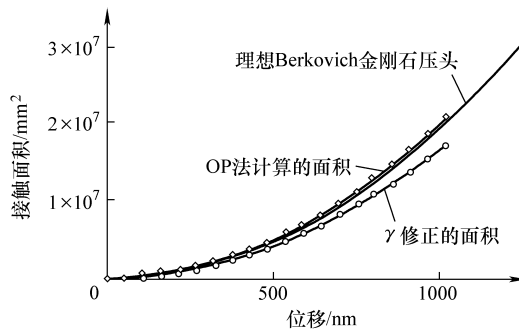


图 6-10 对于真实的 Berkovich 压头, 在给定深度下用 γ 修正的面积小于 Oliver 和 Pharr 法计算得到的面积

6.3 纳米划痕力学

同纳米压痕一样, 纳米划痕也是一种主要的纳米力学实验技术, 可以表征薄膜/基体的摩擦学及界面的力学性能如膜层表面状况、结合强度、耐磨性等, 因

此也称作纳米划痕力学。

纳米划痕力学属于纳米实验力学范畴，是指采用具有很高的载荷和位移分辨力的纳米划痕技术，对材料表面和薄膜等力学性能进行实时检测和分析的新兴学科。本节将着重介绍纳米划痕实验原理以及薄膜力学性能划痕检测等内容。

6.3.1 纳米划痕实验原理

采用纳米划入测量仪进行纳米划痕实验时，样品平面垂直于划针轴线移动，小曲率半径的硬质划针在一定的法向载荷作用下与样品接触，并通过样品运动沿样品表面刻划，载荷可以是恒定载荷也可以是线性递增载荷，划入深度一般控制在微米甚至纳米尺度，系统自动检测并记录试验过程中的载荷、深度、划动距离、摩擦力、摩擦因数、声发射信号、划擦时间等数据，图 6-11 示意地说明了纳米划痕测试原理。纳米划痕技术能实现高分辨率的测量，对样品的几何尺寸和形状无特殊要求，可通过样品表面的划痕来评价薄膜/基体的表面粗糙度、摩擦学性能、抗疲劳磨损、膜基结合强度等微/纳米表面力学性能参量。

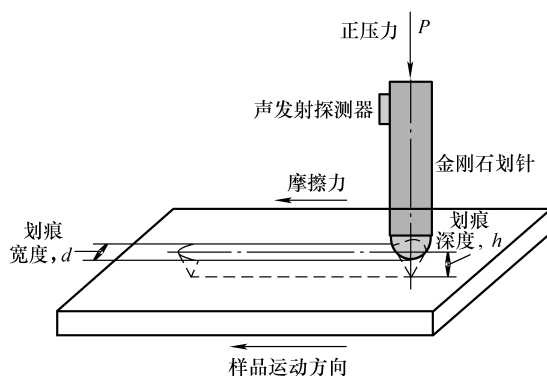


图 6-11 纳米划痕测试示意图

如上所述，纳米划痕有两种模式，一是多次恒定负荷纳米划痕测试（多道纳米划痕测试），可用于测试纳米材料的抗滑动磨损和抗磨粒磨损性能；二是单次递增负荷纳米划痕测试，直至在临界负荷（ L_c ）下产生失效，因此可用于测试纳米薄膜和母材的粘接强度。但无论哪种模式，在划痕测试时所获得的划痕深度都可以表示抗划阻力或者是抗切削阻力值。由于 Berkovich 针尖是三棱锥形针尖，很难沿着划痕方向进行调整，所以在划痕实验中多采用小曲率圆锥形金刚石针尖，划入深度一般控制在微米甚至纳米尺度，从而实现高分辨率测量。此外，为了保证使用纳米划痕仪获得更精确、更稳定的数据，还要避免测试探头的偏动（图 6-12）；定期标定仪器，包括对仪器进行四项重要基础指标的标定，即载荷、深度、金刚石压头面积函数和框架刚性等。在实际的纳米划痕测试中，多采用针尖半径为 $1\mu\text{m}$ 、顶角为 60° 的金刚石针尖，施加线性递增载荷直到裂纹产生。以一个典型的划痕实验为例，划痕长度为 $500\mu\text{m}$ ，梯度载荷为 $0 \sim 5\text{mN}$ ，施加于圆

锥形针尖。实验包括三个步骤：①接近表面。②在线性递增载荷下刻划。③针尖的最终卸载。划痕测试完成以后，划痕导致的损伤便通过原位摩擦力测试和光学显微镜成像记录下来。

6.3.2 膜层表面轮廓状态

纳米化痕实验的表面轮廓线扫描相当于轮廓曲线仪的功能，金刚石探针以对薄膜表面不产生任何划伤的低载荷轻轻扫描其表面，探测薄膜表面轮廓线，获得表面粗糙度。在表面不同部位以恒定载荷进行多道划痕实验，根据不同划道的划痕深度/距离曲线的差异程度可以了解膜层表面状况及其均匀性。

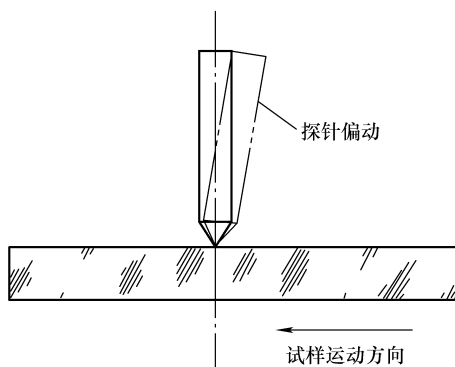


图 6-12 探针的偏动

6.3.3 膜层的耐磨性

在薄膜表面同一划道上以恒定载荷进行连续多次的划痕实验，每划一次进行表面轮廓线扫描，获得弹塑深度和摩擦力数据以研究膜层的摩擦学性能和耐磨性。图 6-13^[43]为线性加载纳米划痕实验时得到的压头垂直位移（深度）随横向位移（划痕距离）和垂直加载的典型变化曲线。初始扫描（Pre - scanning）1 代表未划擦之前薄膜的表面情况；划后扫描（Post - scanning）2 获得的是划痕过程造成的表面损坏信息；划痕位移（Scratching Displacement）3 记录的是划擦过程中随加载的增大压头进入试样的垂直深度变化曲线；永久划痕深度可由划痕后表面轮廓线 2 减去划痕前表面轮廓线 1 得到；划痕曲线 3 与划痕后表面轮廓线 2 的深度差为表面的弹性恢复值；切向力（曲线 4）与法向力（曲线 5）之比为摩擦因数。线性加载通常在划过一小段距离后开始，划痕曲线 3 和划痕后表面轮廓线 2 的深度随载荷增加而线性增加，在此阶段通常发生的是弹性形变并未对膜层造成永久塑性形变，在线性增长末尾划痕曲线 3 和划痕后表面轮廓线 2 的深度发生突变并呈现较大的波动，表明膜层已发生永久塑性变形或破损，该突变点定义为薄膜失效的临界点。

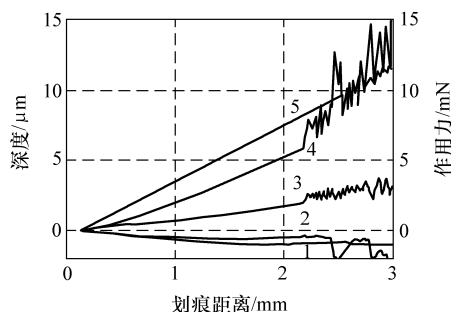


图 6-13 典型纳米划痕实验图解

从微观角度讲，划痕实验中探针在样品表面的划擦可以被认为是类似于常规磨料磨损中的硬质颗粒对材料的磨损。磨料磨损的一般模型是指通过磨料或探针划痕搬移被磨材料，其磨耗率 Q 是单位划痕长度的磨耗体积，等于划痕体积与划痕长度之比。划痕体积可通过原子力显微镜对划痕形貌的观测计算得到，也可通过划痕表面轮廓线数据结合探针几何参数计算得到。磨耗率 Q ^[44]可表示为

$$Q = KP/H \quad (6-16)$$

式中, K 为磨损系数; P 为载荷; H 为划痕长度。

对于摩擦接触体系, 其抗划痕能力可用塑性指数 ψ 表示

$$\psi = \frac{E}{H} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{1/2} \quad (6-17)$$

式中, E 为接触面的纳米压痕复合模量; H 为被磨材料的硬度。

较低的 E/H 值有利于限制材料的塑性形变而改善弹性形变, 从而提高耐磨性能。结合纳米压痕实验和划痕实验可以研究薄膜材料的耐磨性。

6.3.4 薄膜/基体的结合力

划痕实验常用于研究薄膜与基体间的结合强度, 在划痕实验中薄膜发生破裂或脱落时在划痕曲线上表现为深度、摩擦力及能量的突变。发生突变的这一状态点为临界点, 对应的载荷为临界载荷。临界载荷可作为评价膜层与基体结合强度的重要量化指标, 同样条件下临界载荷越大, 表明膜/基结合力越大, 膜层抗划伤性能越好。采用线性加载划痕实验可以确定薄膜与基体粘接失效时的临界载荷 L_c , 薄膜失效时临界点的判定通常有 5 种方法^[45]: ①根据划痕深度的突变点。②根据探针在薄膜表面的摩擦力突变点。③根据声发射能的突变点。④根据摩擦因数的突变点。⑤用显微镜观测系统观测划痕刚出现的破损点。在图 6-13 中根据划痕轮廓线的深度突变点确定的临界点所对应的法向载荷即为该膜层失效的临界载荷。同样, 在图 6-14 中, 根据摩擦因数突变点确定的临界点所对应的法向载荷, 即为硬 Ta-C 纳米 MEMS 薄膜失效的临界载荷^[46]。

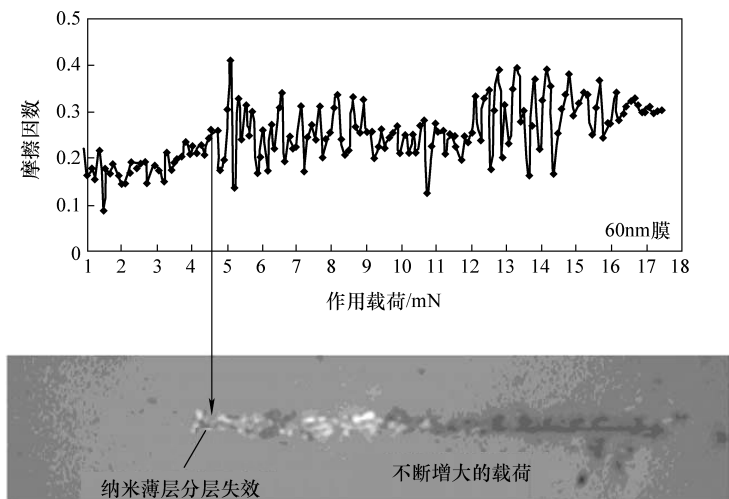


图 6-14 在硅底材上的硬 Ta-C 薄膜 MEMS 材料的纳米划痕测试

6.4 纳米压痕和划痕力学在表面工程中的应用

纳米压痕和划痕力学在表面工程中有着广泛的应用，它们主要用于汽车涂层、微/纳米聚合物薄膜、半导体薄膜及微机械 MEMS 薄膜、纳米硬质薄膜及生物涂层材料领域。本节主要介绍这些领域的应用实例^[47]。

6.4.1 汽车涂层的纳米力学性能

漆膜小尺度力学性能测试可以提供有关压痕响应、磨料磨损行为、涂层损伤和多次冲击响应的详细信息。由于这些测试常常反映漆膜与基体表面之间的相互作用，因此测试结果可以很清楚地表明最佳工艺条件和配方。

图 6-15 显示了使用 Berkovich 金刚石压头测试的经风化的钢基汽车漆膜的压痕载荷—深度曲线，该压痕曲线提供了硬度、模量随压入表面深度的变化信息。由于压痕的弹性回复产生了很多小封闭环，而各个最大载荷之间的差异则是由保载过程中的蠕变引起的。

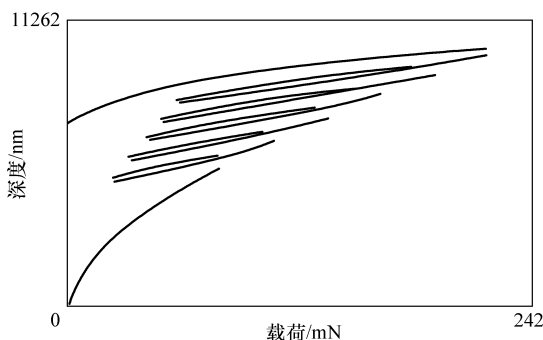


图 6-15 汽车漆膜压痕载荷—深度曲线

由图 6-15 的压痕数据，可以推导出硬度随压入深度的变化曲线，如图 6-16 所示。正如图 6-16 所见，距离表面越近，漆膜的硬度越高；而在该漆膜较大的压入深度处，硬度值较小且几乎为常数。

通过预先存在缺陷的划痕实验能够反映出该缺陷对材料磨损的影响。使用球形金刚石压头在 200mN 载荷作用下，进行了连续 8 次的划痕实验，其结果如图 6-17 所示。由图可见，最终的划痕形貌是由塑性变形造成的，而可观的初始缺陷对长程磨损性能的影响较小。

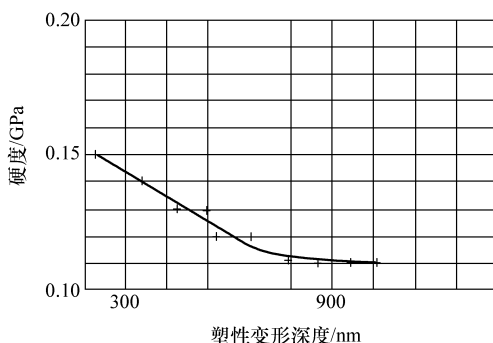


图 6-16 漆膜硬度随压入深度的变化曲线

此外，对软漆膜材料进行低载荷的多道划痕实验，还可以映射其表面形貌。使用半径为 $25\mu\text{m}$ 的球形金刚石压头，在 200mN 载荷作用下，分别通过 5 次、10 次和 20 次划痕实验，在材料表面制备了 3 个平行的划痕，其横向形貌测量结果如图 6-18 所示，从图中可以清楚地看到沿每个划痕产生的凸起现象。

6.4.2 微/纳米聚合物薄膜结合强度与接触疲劳失效

纳米划痕实验经常用于研究微/纳米涂层和基底之间的结合情况。但是，对于微/纳米聚合物薄膜，这种方法很难成功进行，因为金刚石探针很容易划破微/纳米薄膜而划入基体产生犁沟。解决该问题的办法就是在微/纳米检测系统中加入纳米冲击测试装置（图 6-19），即基于一个产生可控脉冲的摆动装置，使样品振动以便金刚石探针周期性地对接触点加卸载，这样金刚石探针以一定的频率不断地冲击试样表面，并使界面结合处逐步变弱直至失效。通过这种应力的反复循环作用方法可以研究界面对失效的阻碍作用即界面抗疲劳特性，这种方法即使对于多层的微/纳米聚合物薄膜也适用。该方法的特点在于界面结合失效时探针位移有一个明显的突变，该处对应的载荷即定性地代表了微/纳米聚合物涂层与基体或多层聚合物涂层中层间的结合强度。因为振动频率、振幅、法向力、摆角和金刚石的形状都是可变量，如果振幅加大，测试探针实际上可从试样表面弹起，从而可视为一种冲击现象，可以进一步对给定载荷和频率下涂层的失效时间、失效类型、失效能量及失效可能性进行研究。

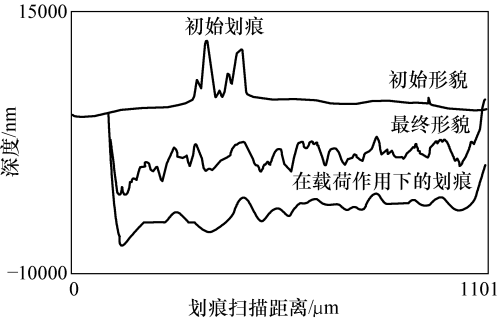


图 6-17 缺陷对材料磨损的影响

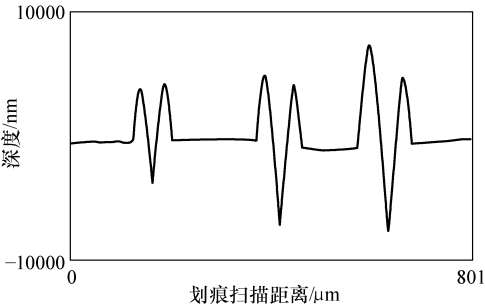


图 6-18 软材料表面形貌的划痕映射

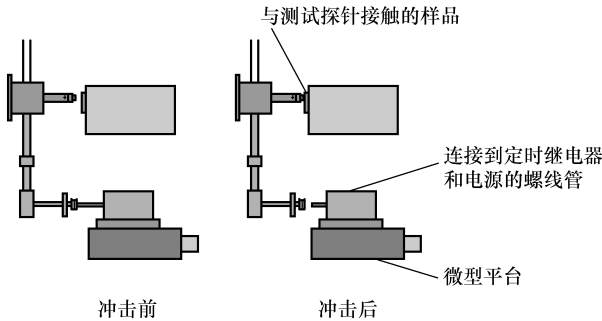


图 6-19 钟摆脉冲纳米冲击测试原理

在如下所示的例子中（图6-20），在聚合物基体上涂覆 15 μm PET（聚对苯

二甲酸乙二醇酯) 薄膜的样品被置于与探针轴成 30° 的位置, 使用振动频率为 30Hz 的锋利的锥形探针, 在上述冲击测试装置上编制施加载荷恒为 2.0mN 的程序, 最后绘制探针位移随时间变化的测试曲线。可以看出, 在样品开始摆动前, 探针在 2.0mN 初始力作用下置于接触处一段时间以提供一个初始参考位置。之后, 摆动开始并持续进行。最后, 摆动停止, 得出一个最终稳定的深度位置。在试样开始摆动之后探针很快

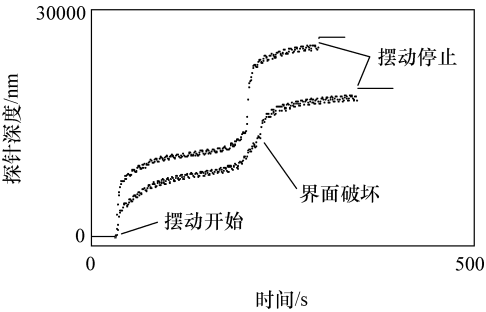


图 6-20 聚合物薄膜界面结合的接触疲劳测试

穿透样品, 紧接着开始疲劳过程的一段平坦的曲线。一定时间之后, 结合处产生脱附失效并且探针的位移迅速增大。这里的结合处脱附失效情形既可用于表示单层聚合物薄膜与基体之间的脱附, 也可用于表示多层聚合物薄膜中层间的脱附。

6.4.3 半导体铝单晶薄膜与类金刚石薄膜力学性能

为了研究在微电子工业应用中的各种薄膜力学性能, 常采用纳米压痕和划痕测试方法对其进行实验。图 6-21 表示了在二氧化硅基体上沉积晶面指数分别为 (111)、(110)、(100) 的 3 种纯铝单晶薄膜的纳米硬度曲线。由于薄膜厚度最薄的试样 (100) 具有最低的硬度, 因此在正常测试范围如前 50 个点内, 薄膜厚度对硬度影响不大。而且, 纳米压痕实验还能清楚地说明铝膜中的晶体学变化, 从而能够用于铝膜中较大晶粒的关联, 有助于研究微电子工业应用中铝膜的电子迁移问题。

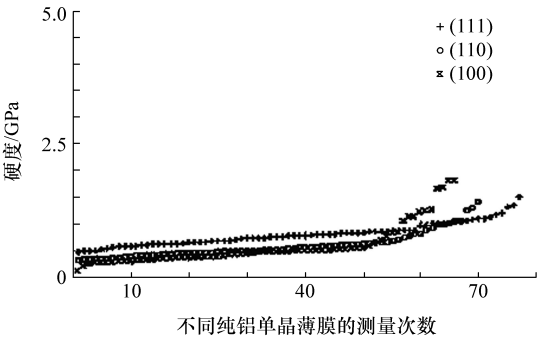


图 6-21 在二氧化硅基体上沉积晶面指数分别为 (111)、(110) 及 (100) 的 3 种纯铝单晶薄膜纳米硬度曲线

图 6-22 显示了在硅基体上磁控溅射沉积的 250nm 类金刚石薄膜的纳米压痕实验结果。为了减少硅衬底的影响且获得较深的压痕, 实验中采用了 90° 的金刚石三角压头测定载荷深度曲线。

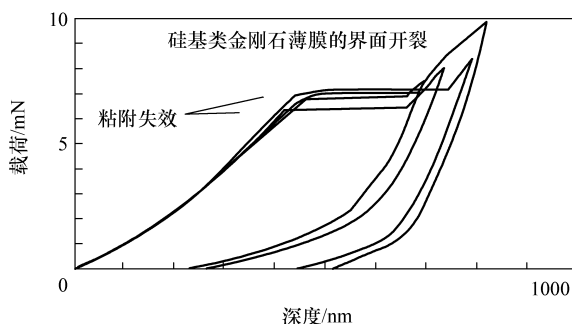


图 6-22 硅基类金刚石薄膜的纳米压痕载荷—深度曲线

由载荷—深度迟滞曲线可确定薄膜的硬度大约为 45GPa，且可以清楚地看到加载曲线的不连续性。这种不连续性可重复出现，表示类金刚石薄膜的黏附失效。在压痕实验中还观察到薄膜的径向开裂，但这种情况不一定会对压痕曲线产生上述的影响。纳米压痕的方法清楚地表明，类金刚石薄膜的黏附强度与使用的特殊沉积技术有着很强的相关性。

硅表面类金刚石薄膜的失效研究还可采用纳米划痕实验进行。图 6-23 显示了在硅基体上沉积的 60nm 类金刚石薄膜的纳米划痕实验结果。采用相对尖锐的三面体金刚石划针进行划痕实验，在临界载荷作用下，膜表面开始发生划痕和失效。由图 6-23 可以看出，由划痕引起的膜凸起和破裂现象对划针位移（划痕深度）有显著的影响，据此可以方便地定性确定膜粘附失效或划痕实验的临界载荷。如硅表面类金刚石薄膜的失效发生在较低的载荷和在深度接近薄膜厚度处。

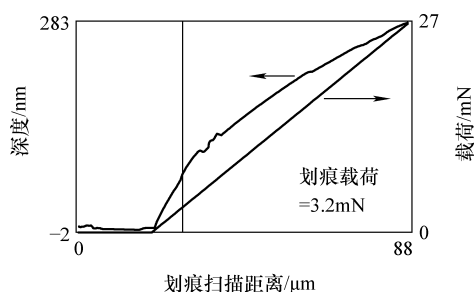


图 6-23 硅基体上 60nm 类金刚石薄膜的纳米划痕实验结果

6.4.4 生物涂层材料纳米尺度的摩擦磨损

在纳米划痕测试中，试样的表面是垂直于探针轴移动的，这样就可以通过一次或多次的划痕实验来测定薄膜/涂层的耐磨性、滑动摩擦磨损特性与界面结合强度；在同一磨损轨迹上进行连续的恒载荷划痕实验，还可测定其表面形貌，得到弹性区和塑性区的深度以及摩擦力数据，从而可以进一步研究其摩擦失效机理。图 6-24 显示了对钛合金表面羟基磷灰石生物涂层在同一磨损轨迹上进行多次纳米划痕试验的结果，该涂层的摩擦数据可用于分析其磨损机理随时间的变化（如从内聚到黏附失效的变化）。

对于划伤区域，显示出如下 3 个特征：①随着连续多次划痕实验的表面实际形貌演化。②随着连续多次划痕实验的划入深度持续增加。③在多道重复划痕实

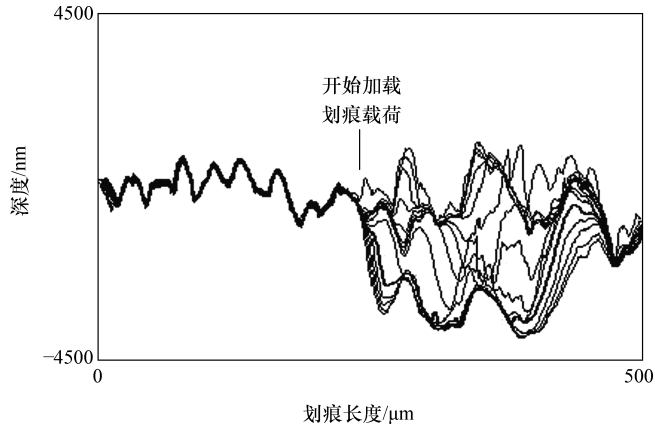


图 6-24 钛合金表面羟基磷灰石生物涂层的重复划痕磨损实验

验曲线中存在着最大摩擦力。图 6-25 表示了随着划痕次数的增加，平均磨损率出现了明显的变化。总体上看，在最初的 2 次划痕实验之后，且在达到最大摩擦力之前，这种磨损率增加的变化比较明显。划痕磨损结果是不同磨损机理作用所致，薄膜最初的磨损机理以内聚失效为主，随后发生黏附失效。

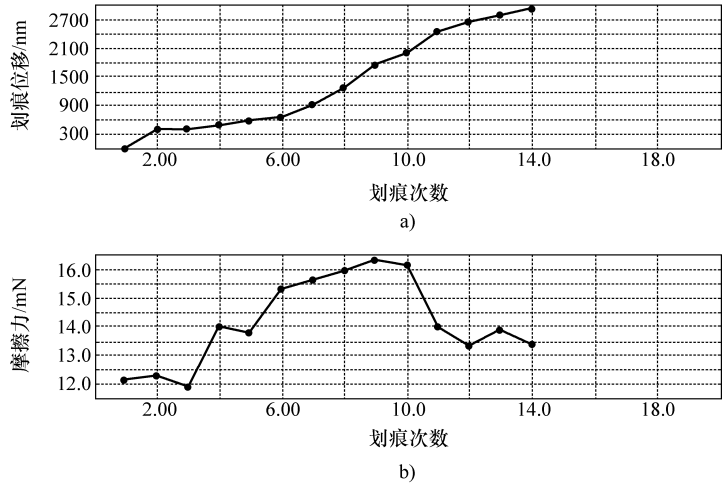


图 6-25 钛合金表面羟基磷灰石涂层划入深度随划痕次数的变化及摩擦力随划痕次数的变化
a) 划入深度随划痕次数的变化 b) 摩擦力随划痕次数的变化

参 考 文 献

[1] 杨卫, 马新玲, 王宏涛, 等. 纳米力学进展 [J]. 力学进展, 2002, 32 (2): 161 - 174.

[2] Wang H T, Yang W. Constitutive modeling for nanocrystalline metals based on cooperative grain boundary mechanisms [J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2004, 52 (2): 1151 - 1173.

- [3] 杨卫. 微纳米尺度的力学行为 [J]. 世界科技研究与发展, 2004, 26 (4): 2-6.
- [4] Valiev R Z, Islamgaliev R K, Alexandrov I V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation [J]. Progress in Materials Science, 2000, 45 (2): 103-189.
- [5] Yang W, Wang H T. Mechanics modeling for deformation of nano-grained metals [J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2004, 52 (4): 875-889.
- [6] Horstemeyer M F, Farkas D, Kim S, et al. Nanostructurally small cracks (NSC): A review on atomistic modeling of fatigue [J]. International Journal of Fatigue, 2010, 32 (9): 1473-1502.
- [7] Zhu T, Yang W, Guo T. Quasi-cleavage processes driven by dislocation pileups [J]. Acta Materialia, 1996, 44 (8): 3049-3058.
- [8] Bhushan B. Nanotribology and Nanomechanics [M]. 2nd edition, New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008: 575-621.
- [9] Pahlov S A, Momota S, Yao Y X. Nano hardness measurement of single crystal silica (Si) by an easy new technique [J]. Proceedings of SPIE, 2005, 6040: 60401J. 1-60401J. 6.
- [10] Tsou C, Hsu C, Fang W. Interfaces friction effect of sliding contact on nanoindentation test [J]. Sensors and Actuators A, 2005, 117 (2): 309-316.
- [11] Oliver W C, Pharr G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments [J]. Journal of Materials Research, 1992, 7 (6): 1564-1583.
- [12] Oliver W C, Pharr G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments [J]. Journal of Materials Research, 1992, 7 (6): 1564-1583.
- [13] Sneddon I N. The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile [J]. International Journal of Engineering Science, 1965, 3 (1): 47-57.
- [14] Beegan D, Chowdhury S, Laugier M T, et al. A nanoindentation study of copper films on oxidised silicon substrates [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 176 (1): 124-130.
- [15] Bhushan B, Koinkar V N. Nanoindentation hardness measurements using atomic force microscopy [J]. Applied Physics Letters, 1994, 64 (13): 1653-1655.
- [16] Chowdhury S, Laugier M T. The use of non-contact AFM with nanoindentation techniques for measuring mechanical properties of carbon nitride thin films [J]. Applied Surface Science, 2004, 233 (1-4): 219-226.
- [17] Charitidis C, Giotia M, Logothetidis S. Comparison of the nanomechanical and nano-scratch performance of antiscratch layers on organic lenses [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 180-181: 357-361.
- [18] Beaker B D, Leggett G J. Nanoindentation and nanoscratch testing of uniaxially and biaxially drawn poly (ethyleneterephthalate) film [J]. Polymer, 2002, 43 (2): 319-327.
- [19] Saánchez J M, EL-Mansy S, Sun B. Cross-sectional nanoindentation: A new technique for thin film interfacial adhesion characterization [J]. Acta Materialia, 1999, 47 (17): 4405-4413.
- [20] Evans A G, Hutchinson J W. On the mechanics of delamination and spalling in compressed films [J]. International Journal of Solid Structure, 1984, 20: 455-466.

- [21] Kriese M D , Gerberich W W. Quantitative adhesion measures of multilayer films: part I. Indentation mechanics [J]. *Journal of Materials Research* , 1999, 14: 3007 – 3018.
- [22] Neralla S, Kumar D, Yarmolenko S, et al. Mechanical properties of nanocomposite metal – ceramic thin films [J]. *Composites Part B*, 2004, 35 (2): 157 – 162.
- [23] Taylor L J, Papadopoulos D G, Dunn P J, et al. Mechanical characterisation of powders using nanoindentation [J]. *Powder Technology*, 2004, 143 – 144: 179 – 185.
- [24] Tsou C, Hsu C, Fang W. Interfaces friction effect of sliding contact on nanoindentation test [J]. *Sensors and Actuators A*, 2005, 117 (2): 309 – 316.
- [25] Chen S H, Liu L, Wang T H. Investigation of the mechanical properties of thin films by nanoindentation, considering the effects of thickness and different coating substrate combinations [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 191 (1): 25 – 32.
- [26] Wei P J, Lin J F. A new method developed to evaluate both the hardness and elastic modulus of a coating – substrate system [J]. *Surface and Coatings Technology* , 2005, 191 (1): 25 – 32.
- [27] Panich N, Sun Y. Effect of penetration depth on indentation response of soft coatings on hard substrates: a finite element analysis [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 182 (2 – 3): 342 – 350.
- [28] Neralla S, Kumar D, Yarmolenko S, et al. Mechanical properties of nanocomposites metal – ceramic thin films [J]. *Composites Part B*, 2004, 35 (2): 157 – 162.
- [29] Ngan A H W, Wang H T, Tang B. Correcting power – law viscoelastic effects in elastic modulus measurement using depth – sensing indentation [J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2005, 42 (5 – 6): 1831 – 1846.
- [30] Chudoba T, Richter F. Investigation of creep behaviour under load during indentation experiment and its influence on hardness and modulus results [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 148 (2 – 3): 191 – 198.
- [31] Bolshakov A, Pharr G M. Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques [J]. *Journal of Materials Research*, 1998, 13: 1049 – 1058.
- [32] Bolshakov A, Oliver W C, Pharr G M. Influences of stress on the measurement of mechanical properties using nanoindentation; Part II. Finite element simulations [J]. *Journal of Materials Research*, 1996, 11 (3): 760 – 768.
- [33] Hay J C, Bolshakov A, Pharr G M. A critical examination of the fundamental relations used in the analysis of nanoindentation data [J]. *Journal of Materials Research*, 1999, 14 (6): 2296 – 2305.
- [34] Pharr G M, Tsui T Y, Bolshakov A and Oliver W C. Effects of residual – stress on the measurement of hardness and elastic – modulus using nanoindentation [J]. *MRS symposium proceeding*, 1994, 338: 127 – 134.
- [35] Simes T R, Mellor S G, Hills D A. A note on the influence of residual – stress on measured hardness [J]. *Journal of Strain Analysis for Engineering Design*, 1984, 19 (2): 135 – 137.
- [36] Lafontaine W R, Yost B, Li C Y. Effect of residual stress and adhesion on the hardness of copper films deposited on silicon [J]. *Journal of Materials Research*, 1990, 5 (4):

- 776 – 783.
- [37] Lafontaine W R, Paszkiet C A, Korhonen M A and Li C Y. Residual stress measurements of thin aluminum metallizations by continuous indentation and x – ray stress measurement techniques [J]. Journal of Materials Research, 1991, 6 (10): 2084 – 2090.
 - [38] Tsui T Y, Oliver W C, Pharr G M. Influences of stress on the measurement of mechanical properties using nanoindentation: Part I. Experimental studies in an aluminum alloy [J]. Journal of Materials Research, 1996, 11 (3): 752 – 759.
 - [39] Sneddon I N. The relationship between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile [J]. International Journal of Engineering Science, 1965, 3 (1): 47 – 57.
 - [40] Tsui T Y, Vlassak J, Nix W D. Indentation plastic displacement field: Part I. The case of soft films on hard substrates [J]. Journal of Materials Research, 1999, 14 (6): 2196 – 2203.
 - [41] Tsui T Y, Vlassak J, Nix W D. Indentation plastic displacement field: Part II. The case of hard films on soft substrates [J]. Journal of Materials Research, 1999, 14 (6): 2204 – 2209.
 - [42] Joslin D L, Oliver W C. A new method for analyzing data from continuous depth – sensing microindentation tests [J]. Journal of Materials Research, 1990, 5 (1): 123 – 126.
 - [43] Lin L, Blackman G S, Matheson R R. A new approach to characterize scratch and mar resistance of automotive coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2000, 40 (1 – 4): 85 – 91.
 - [44] Xia J, Li C X, Dong H, et al. Nanoindentation and nanoscratch of a thermal oxide layer on a FeAl alloy [J]. Journal of Materials Research, 2004, 19 (1): 291 – 300.
 - [45] Wei G, Scharf T W, Zhou J N, et al. Nanotribology studies of Cr, Cr₂N and CrN thin films using constant and ramped load nanoscratch techniques [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146 – 147: 357 – 362.
 - [46] Beake B D, Vishnyakov V M, Valizadeh R and Colligon J S. Influence of mechanical properties on the nanoscratch behaviour of hard nanocomposite TiN/Si₃N₄ coatings on Si [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006, 39 (7): 1392 – 1397.
 - [47] Micro Materials Limited. Micromaterials[EB/OL]. [2010 – 01 – 01]. [http: //www. micromaterials. co. uk](http://www.micromaterials.co.uk).

第7章 纳米表面工程与失效分析及控制

纳米表面工程是通过各种表面技术在材料表面制成具有重要性能的纳米表面层, 这层表面层可以是原子沉积物、粒状沉积物、整体涂层或通过表面改性制成, 总之是新表面层的构筑。失效分析是材料或结构在环境或介质中由于磨损、腐蚀或疲劳等原因而造成的材料或结构从表面开始的破坏的分析。表面工程与失效分析都与材料表面的组成与结构密切相关, 具有共同的理论基础和研究方法; 而且新型表面纳米化技术的开发, 也主要是针对防止材料表面的失效破坏。本章以接触疲劳失效情况为例, 介绍了作者在纳米表面工程及失效的分析与控制方面的研究成果, 即根据材料表面失效机理, 通过对工程构件所受应力和失效关系的分析, 采用纳米表面工程技术制备微/纳米涂层, 以显著改善材料表面与整体力学性能以及抗磨损、腐蚀或疲劳等使用性能。

7.1 固体表面的接触力学与疲劳失效

7.1.1 固体表面的接触理论

接触力学的理论研究涉及黏弹性力学、断裂机理和表面科学等综合学科^[1-6]。接触理论所要解决的问题是当固体接触的时候, 它们最初是在一个点上或一条线上的接触; 在微小的载荷作用下, 它们在最初的接触点附近发生变形, 致使它们在一个有限的区域上接触。尽管该区域比起两物体尺寸来说可能是很小的, 仍然需要一个接触理论来预测这个接触区的形状, 接触区的尺寸如何随载荷的增加而增大, 接触区的大小和分布, 及其穿过界面的传递方式等, 最终应能计算出两物体接触区附近的变形分量和应力分量。

接触力学研究的典型理论模型包括 Hertz^[7] 接触理论、JKR^[8] 理论、DMT^[9,10] 理论、M-D^[11,12] 理论以及 GW^[13] 理论和近年来基于分形理论的 Persson^[14-18] 接触理论等。由于不同理论模型的基本假设和初始条件存在差异, 不同理论的结论甚至存在冲突, 致使在理论研究上存在许多争议。这些争议表明了固体接触力学研究上还存在着理论问题没有得到圆满解决。

从 Hertz 接触理论开始, 每一种接触理论都有其特定的理论基础和适用范围^[19], 它们之间相互补充, 有时又相互矛盾, 它们共同支撑着接触力学的研究和发展, 形成现代接触力学的基本理论。

鉴于 Hertz 接触理论是接触力学的经典线弹性理论, 也是弹塑性接触力学的理论基础, 许多后续的理论研究成果从某种意义上讲是 Hertz 接触理论的扩展, 因此本节主要介绍一下 Hertz 接触理论及其在实际接触表面上的应用模型。

1. Hertz 接触理论

早在 1886 年, 赫兹 (Hertz) 利用弹性理论的基本方程, 提出了分析计算两个理想光滑表面的接触应力的数学模型。它以弹性固体的法向接触为基本前提, 其基本假设还包括: 接触表面光滑; 表面间无摩擦、无黏附; 接触物体的材料为均匀的、各向同性的、符合胡克定律的理想弹性体; 接触区域与结构尺寸相比很小。

对于半径、材料弹性模量和泊松比分别为 R_1 和 R_2 、 E_1 和 E_2 、 μ_1 和 μ_2 的两个弹性球体接触时 (图 7-1), 等效模量 E^* 和等效曲率半径 R 分别为

$$E^* = [(1 - \mu_1^2)/E_1 + (1 - \mu_2^2)/E_2]^{-1} \quad (7-1)$$

$$R = R_1 R_2 / (R_1 + R_2) \quad (7-2)$$

若两球接触面的接触圆半径为 a , 向两接触球体施加的接触载荷为 P , 则运用弹性半空间点载荷的作用原理, 可求得在圆 a 范围内距离中心线为 r 的圆周一点上所承受的压力 (Hertz 压力) 为

$$p = p_0 \{1 - (r/a)^2\}^{1/2} \quad (7-3)$$

式中, p_0 为接触区域内所受压力的最大值。

接触面半径 a 的大小反映了在载荷 P 的作用下两接触球体的变形程度, 接触面的半径 a 与接触载荷 P 有如下关系式

$$a = (3PR/4E^*)^{1/3} \quad (7-4)$$

按假定的前提条件 $a \ll R$, 则远处点 (相对于接触区域) 的接近量为

$$\delta = a^2/R = (9P^2/16RE^{*2})^{1/3} \quad (7-5)$$

接触区域内的最大压力值为

$$p_0 = 3P/2\pi a^2 = (6PE^{*2}/\pi^3 R^2)^{1/3} \quad (7-6)$$

当刚性球与弹性半空间平面接触时, $E^* = E_0/(1 - \mu_0^2)$, 式中的 E_0 和 μ_0 为弹性半空间的弹性模量和泊松比, R 等于刚性球的半径。这时远处点的接近量 δ 所代表的是球体压入到弹性半空间中的位移量。

由于 Hertz 理论仅适用于 $a \ll R$ 的小变形条件下的接触问题, 当刚性球与弹性半空间平面接触发生较大变形时, Sneddon^[7] 解决了压头压入弹性半空间时的接触问题, 当压头为刚性球时

$$\delta = \frac{1}{2} a \lg \frac{R+a}{R-a} \quad (7-7)$$

式中, R 为压头半径。

此时的接触载荷 P 与接触半径 a 的关系为

$$P = \frac{E}{2(1-\mu)} \left[(a^2 + R^2) \lg \frac{R+a}{R-a} - 2aR \right] \quad (7-8)$$

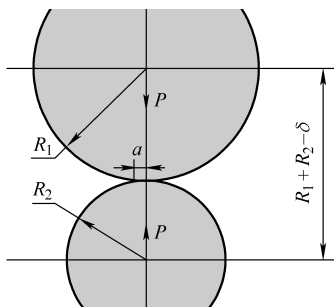


图 7-1 弹性球的接触示意图

2. 实际表面的接触力学^[20]

如前所述, 在 Hertz 接触力学模型中, 总是假设实际接触面积与名义接触面积的比很小, 且忽视了不同接触区域之间的相互作用。但实际的零件表面与理想光滑表面明显不同, 零件表面的接触也不会仅仅是弹性接触和没有法向及切向载荷的理想状态。因此, 实际零件的接触无疑是一个非常复杂和困难的问题。

对于粗糙表面, 微凸体之间的接触应力可写成

$$p_a = \frac{E'}{\pi} \sqrt{\frac{R_p - h_r}{2\beta}} \quad (7-9)$$

式中, R_p 为最大凸峰高度; h_r 为凸峰高度; $R_p - h_r$ 即为峰顶的变形值; β 表示峰顶的当量曲率半径; E' 为当量弹性模量。

因此, 最大的接触应力将为

$$p_{a\max} = \frac{E'}{2\pi} \sqrt{\frac{R_{\max} - 2h_r}{\beta}} \quad (7-10)$$

其平均接触应力将为

$$\bar{p}_a = \frac{\sum p_{ai}}{n} = \frac{\int_{h_r}^{R_p} p_a f(\delta) d\delta}{\int_{h_r}^{R_p} f(\delta) d\delta} \quad (7-11)$$

式中, n 为承载微凸体的数目; $f(\delta)$ 为微凸体高度的分布函数。

且有

$$R_p = \frac{R_{\max}}{2} \quad (7-12)$$

若把两个凹凸不平的固体表面压在一起, 它们之间不可能形成面接触, 而只是在许多凸起的微峰间形成很多面积很小的接触点。接触点以外的区域有 10nm 以上的间隙, 表面间的原子作用力几乎不存在, 可以认为在这些区域内两个表面已被完全隔开, 作用在摩擦面上的载荷全部由表面间的接触点承受。因此, 实际的接触面积远小于名义接触面积, 每一个微凸体上将承受更大的载荷, 故其应力分布将明显高于理想光滑表面接触的情形。

7.1.2 固体表面的摩擦与磨损

1. 固体表面的摩擦

两个物体表面相互接触或相对运动时就会发生摩擦。因此, 摩擦是自然界存在的一种普遍现象。摩擦的最简单的定义是“抵抗两物体接触表面切向相对运动的现象”。摩擦的大小一般用摩擦因数 μ 来表示 (库仑定律), 其值等于摩擦力 F (切向力) 与法向力 N (载荷) 的比值, 即

$$\mu = F/N \quad (7-13)$$

摩擦因数不仅与固体表面层的属性有关, 而且随环境条件、润滑介质、工况参数等一系列因素在很大范围内发生变化。摩擦学实际上是一门包含力学、流变

学、表面物理、表面化学及材料学、失效科学等众多学科的边缘和交叉科学，如图 7-2 所示。

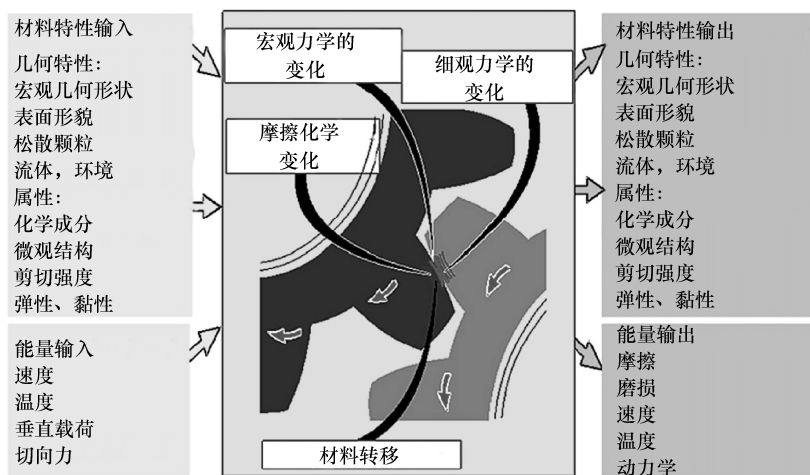


图 7-2 两物体摩擦接触过程及其影响因素（包括几何、材料和能量参数以及微观和纳米尺度与接触条件的改变等）示意图

按照不同的分类标准，摩擦可以分为很多种类型，如表 7-1 所示。但当某些与摩擦磨损相关的现象发生在不同的尺度上时，摩擦的分类和整体的研究就变得更加复杂。在有些情况下，由于分子或原子的相互作用，剪切发生在纳米尺度上；另一方面，由于微凸体间的碰撞而产生微米级的裂纹；而当我们为了防止接触而采用弹、塑性流体动压润滑时，通常在宏观尺度上计算压力和润滑膜的厚度。观察力和振动时只考虑零部件，而预测效率和寿命时则要从整体机械来研究，因而就产生了多尺度摩擦学的问题。摩擦学的长度尺度代表了区分和理解摩擦学现象相关特性的不同方法，如图 7-3 所示^[21]。

在这里，我们主要讨论五种不同长度尺度下的摩擦学：

1) 纳米摩擦学（分子摩擦学）。包括与分子原子间的相互作用有关的现象，例如范德华力的影响以及相关的原子间的现象，由材料的晶体和成键结构决定。

2) 微米摩擦学（微凸体摩擦学）。发生在表面形貌峰端的现象，例如微凸体间的黏着、断裂、弹塑性变形、磨屑形成、表面层形成以及形貌改变等，上述现象在微米尺度上是非常重要的。

3) 宏观摩擦学（接触摩擦学）。经常覆盖整个接触区域，例如接触物体间的大范围应力。在高载荷应用场合（例如齿轮、轴承、转子），综合的载荷响应非常重要。宏观尺度的应力影响划痕、刮伤、凹坑等磨损机理。

4) 部件摩擦学（分摩擦）。定义、测量与部件间的相互作用有关的典型参数，例如：力矩、力、振动、间隙以及对中性，这些参数将决定其性能。

5) 机械摩擦学（整体摩擦）。描述和系统性能有关的现象，这个系统是由零部件组成的机器或是设备系统，主要关注系统的性能、效率、可靠性、寿命预测等指标。

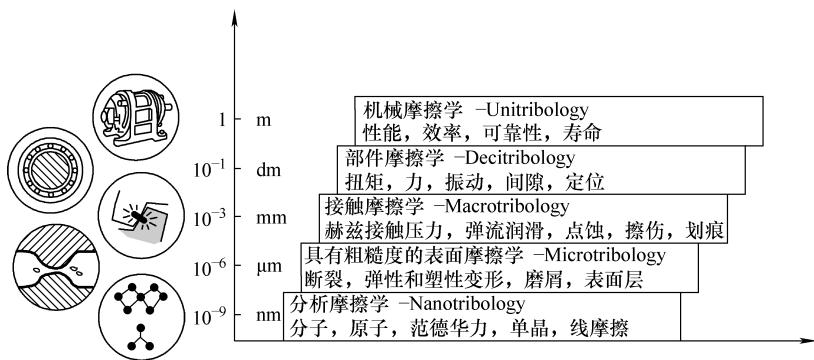


图 7-3 机械级、部件级、接触级、微凸体级和分子级的摩擦学过程

表 7-1 摩擦分类

分 类 方 式	类 型	特 点
按摩擦副的运动状态	静摩擦	两物体接触表面相对静止或有相对运动趋势
	动摩擦	两物体接触表面有相对运动
按摩擦副的相对运动形式	滑动摩擦	两物体接触表面相对滑动
	滚动摩擦	力矩作用下两物体接触表面发生滚动
	自旋摩擦	两接触物体环绕其接触表面的法线相对旋转
按摩擦副表面的润滑状况	干摩擦	两物体的接触表面间无润滑剂存在
	流体摩擦	两物体表面间有润滑剂存在
	边界摩擦	两物体表面间存在一层极薄的润滑油膜 (0.1μm)
	混合摩擦	过渡状态的摩擦（如半干摩擦和半流体摩擦），即干摩擦、流体摩擦和边界摩擦这三种或其中两种摩擦混合存在的状态。其中，半干摩擦是指同时存在着边界摩擦和干摩擦时的摩擦，而半流体摩擦是指同时存在着边界摩擦和流体摩擦时的摩擦

已有研究表明，无论是什么样的摩擦，对摩擦特性影响最大的因素是液体润滑油的黏度、摩擦副相对运动速度和摩擦副载荷三参数的综合作用。它们之间的关系可用斯特里贝克（Stribeck）曲线表示，如图 7-4 所示。

由图 7-4 可以看到，为了便于区分润滑状态，引入参数 λ ，它为油膜厚度 h 与表面粗糙度综合值 R 的比值（ $\lambda = h/R$ ）。根据油膜厚度 h 与两对偶表面粗糙度综合值 R 的比值关系，可将润滑的类型区分为流体润滑、

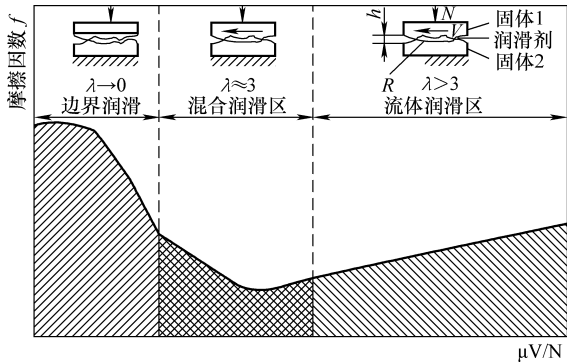


图 7-4 斯特里贝克曲线图

混合润滑和边界润滑。表面粗糙度综合值可计算而得

$$R = (R_1^2 + R_2^2)^{\frac{1}{2}} \quad (7-14)$$

式中, R_1 与 R_2 分别为两对偶摩擦副表面的轮廓最大高度。

斯特里贝克曲线根据操作条件, 油膜厚度及材料性质将摩擦间的润滑分为流体润滑、混合润滑和边界润滑。

图中, N ——两对偶摩擦副载荷 (N);

f ——滑动摩擦因数;

μ ——液体动力黏度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$);

V ——相对运动速度 (m/s)。

在流体润滑状态下, 润滑剂膜厚度 h 和表面粗糙度综合值 R 的比值 λ 约为 3 以上, 典型膜厚 h 约为 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 。对弹性流体动压润滑, 典型膜厚 h 约为 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 。摩擦表面完全为连续的润滑剂膜所分隔开, 由低摩擦的润滑剂膜承受载荷, 磨损轻微。

在边界润滑区, 比值 λ 趋于零 (小于 $0.4 \sim 1$) 时, 典型膜厚 h 约为 $0.05 \sim 0.001 \mu\text{m}$, 此状态摩擦表面微凸体接触较多, 润滑剂的流体润滑作用减少, 甚至完全不起作用, 载荷几乎全部通过微凸体以及润滑剂和表面之间相互作用所生成的边界润滑剂膜来承受。

在混合润滑区, 即几种润滑状态同时存在时, 相当于曲线中间一段, 比值 λ 约为 3, 典型膜厚 h 在 $1 \mu\text{m}$ 以下, 状态摩擦表面的一部分为润滑剂膜分隔开, 承受部分载荷, 也会发生部分表面微凸体间的接触, 以及由边界润滑剂膜承受部分载荷。

当摩擦表面之间、润滑剂之间润滑剂的流体润滑作用已经完全不存在, 载荷全部由表面上存在的氧化膜、固体润滑膜或金属基体承受时的状态, 称为无润滑或干摩擦状态。一般金属氧化膜的厚度在 $0.01 \mu\text{m}$ 以下。

由图 7-4 可以看到, 随着工况参数的改变, 可能导致润滑状态的转化, 润滑膜的结构特征发生变化, 摩擦因数也随之改变, 处理问题的方法也有所不同。例如在流体润滑状态下, 润滑膜为流体效应膜, 主要是计算润滑膜的承载能力及其他力学特征。在弹性流体润滑状态时, 还要根据弹性力学和润滑剂的流变学性能, 分析在高压下接触变形和有序润滑剂薄膜的特性。在干摩擦状态下, 主要是应用弹塑性力学、传热学、材料学、化学和物理学等来考虑摩擦表面的摩擦与磨损过程。

通常, 由于复杂的接触形状 (例如粗糙度、磨屑), 或是表面材料的不均匀性, 或是在加载和滑动条件下的变化, 基本的摩擦接触机理会通过复杂的方式联系起来。因此, 在不同接触条件下, 了解基本的摩擦理论对于分析和控制摩擦磨损是非常重要的。几种主要的摩擦理论如表 7-2 所示。

表 7-2 几种主要的摩擦理论

名 称	主 要 内 容
机械理论	当两固体表面接触时，由于表面凹凸不平，相互啮合，产生了阻碍两固体接触表面相对运动的作用（只适用于固体的粗糙表面）
分子吸附理论	摩擦力产生的主要原因在于两摩擦表面分子之间的相互吸引力
黏着理论	摩擦力主要取决于剪断金属黏着和冷焊点所需的剪切力
分子-机械理论	发生在接触点处分子吸引和机械啮合所构成的合成阻力就是所谓的摩擦力。在载荷作用下的接触表面的相互作用可分为机械作用（取决于表面变形）和分子作用（取决于原子相互吸引），在摩擦过程中所占比例与材料的表面粗糙度、载荷大小、材料种类等因素有关

2. 固体表面的磨损

磨损是摩擦效应的一种表现和结果。由于摩擦，系统的运动学和动力学性质受到影响和干扰，使系统的一部分能量以热量形式发散和以噪音形式消失，此外摩擦效应还伴随着表面材料的逐渐消耗。因此，可以将磨损定义为相互接触的物体在相对运动时，表层材料不断发生损耗的过程或者产生残余变形的现象。在某种程度上，磨损和摩擦的不同在于，摩擦在一瞬间发生，而磨损的发生则需要经过表面接触一段时间。在机械零件正常运行过程中的典型磨损，一般可分为三个阶段（参看图 7-5）。

- 1) 磨合磨损阶段（磨合过程）。在一定载荷作用下形成一个稳定的表面粗糙度，且在以后过程中，此粗糙度不会继续改变，该阶段所占时间比率较小。
- 2) 稳定磨损阶段。经磨合的摩擦表面加工硬化，形成了稳定的表面粗糙度，摩擦条件保持相对稳定，磨损较缓，该段时间长短反映零件的寿命，属正常磨损。
- 3) 急剧磨损阶段。在这个阶段，磨损表面状态发生变化或因存在着硬颗粒，使磨损速率急剧增长。这时机械效率下降，还有可能产生异常噪声或振动，摩擦副温度迅速升高，导致零件失效甚至机器损坏。

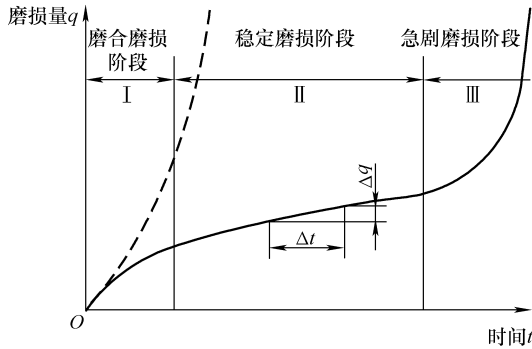


图 7-5 摩擦副正常磨损过程示意图

磨损与构件所受的应力状态、工作与润滑条件、加工表面形貌、材料的组织结构与性能以及环境介质的化学作用等一系列因素有关。按表面破坏机理和特征，磨损可分为磨料磨损、黏着磨损、表面疲劳磨损、腐蚀磨损和微动磨损等。前三种是磨损的基本类型，后两种磨损形式只在某些特定条件下才会发生。各种类型磨损的定义和特征如表 7-3 所示，实际上大多数磨损是以上述几种磨损形式的复合形式出现的。对各类磨损的评定一般采用在单位磨损时间内的磨损量（体积磨损量、质量磨损量及长度磨损量）来表示。

表 7-3 几种主要的磨损类型、定义及其特征

名 称	定 义	特 征
磨料磨损	物体表面与硬质颗粒或硬质凸出物（包括硬金属）相互摩擦引起表面材料损失的现象	表面有划伤或犁沟现象
黏着磨损	摩擦副相对运动时，由于固相焊合，接触点表面的材料由一个表面转移到另一表面的现象	形成材料转移，表面有撕裂坑或黏着凸起
疲劳磨损	两接触表面作滚动或滚动滑动复合运动摩擦时，因周期性接触载荷/应力作用，使表面产生变形和应力，从而使材料产生裂纹和分离出微片或颗粒的磨损或材料表面因疲劳而产生物质损失的现象	表层金属剥落，形成点蚀凹坑
腐蚀磨损	零件表面在摩擦过程中，表面金属与周围介质发生化学或电化学反应，因而出现物质损失的现象。它是腐蚀和摩擦共同作用的结果	表面腐蚀并磨损
微动磨损	两接触表面由于受相对低振幅（一般小于 100μm）振荡运动而产生的磨损	磨损面积小，但接触表面间有大量的微小氧化物磨损粉末；微动表面或次表面层中存在微裂纹

固体表面的摩擦磨损特性与其摩擦磨损机理和摩擦副材料特性有关，因此，了解几种基本的磨损失效机理及其影响因素，对于控制磨损失效是十分必要的。

1) 磨料磨损的失效机理及其影响因素。磨料磨损的失效机理包括以微量切削为主的假说、以疲劳破坏为主的假说、以压痕为主的假说以及以断裂为主的假说。

以微量切削为主的假说认为塑性金属同固定的磨料摩擦时，磨屑呈螺旋形、弯曲形等，在金属表面内发生塑性挤压、形成擦痕或切削金属，形成磨屑；以疲劳破坏为主的假说是指金属的同一显微体积经多次塑性变形，小颗粒从表层上脱

落下来,同时不排除存在磨料直接切下金属的过程,滚动接触疲劳破坏产生的微粒多呈球形;以压痕为主的假说认为,对塑性较大的材料,磨料在压力作用下压入材料表面,犁耕另一金属表面,形成沟槽,使金属表面受到严重的塑性变形,压痕两侧金属已经破坏,磨料极易使其脱落;以断裂为主的假说针对脆性材料,以脆性断裂为主,认为磨料压入和擦划金属表面,压痕处的金属产生变形,磨料压入的深度达到临界深度时,随压力而产生的拉伸应力足以使裂纹产生,由于裂纹能超过擦痕的边界,所以断裂引起的材料迁移率可能比塑性变形引起的材料迁移率大得多。

总之,磨料磨损机理属于磨料的机械作用,这种机械作用在很大程度上与磨料的性质、形状及尺寸、固定程度、载荷作用下磨料与被磨表面的力学性能以及摩擦副的工作条件有关。如适当减小磨料尺寸及增加材料表面硬度与磨料硬度比可显著改善磨料磨损性能。

2) 黏着磨损的失效机理及其影响因素。黏着磨损成因在于固体表面存在微观不平,表面的接触发生在微凸体处,在一定载荷作用下,接触点处发生塑性变形,使其表面膜被破坏,两摩擦表面金属直接接触形成粘结点(固相焊合),摩擦热的产生使接触点处熔化和熔合(热磨损)。由于黏着点与摩擦副双方材料力学性能的差别,当黏着部分脱离时,可能出现外部黏着和内部黏着两种情况。外部黏着是指黏着点的结合强度比摩擦副双方材料的强度低时,从黏着点分界面脱离,基体内部变形小,没有发生明显黏着的现象;而内部黏着则是指黏着点的结合强度比摩擦副的一方强度高时,脱离面发生在原子结合力较弱的金属内部,大块磨粒从基体被撕裂后而导致的黏着磨损。

引起黏着磨损的根本原因是摩擦区形成的热。因此,凡是能减小摩擦区形成热的因素都会提高抗黏着磨损能力。这些影响因素包括:摩擦副材料的互溶性、工作载荷、滑动速度、接触压力、摩擦表面温度、结构与形状尺寸、是否采用合适的润滑剂及表面膜等。

3) 表面疲劳磨损是疲劳和摩擦共同作用的结果,其失效过程可分为两个阶段,即疲劳核心裂纹的形成与疲劳裂纹的发展直至材料微粒的脱落。

对表面疲劳磨损初始裂纹的形成,有下述几种理论,分述如下:

① 最大剪切应力理论。该理论认为裂纹的产生一般是由于剪切应力作用下因塑性变形而引起。纯滚动时,最大剪切应力发生在表层下 $0.786b$ (b 为接触宽度之半) 处,即次表层内,在载荷反复作用下,裂纹在此附近发生,并沿着最大剪切应力方向扩展到表面,形成磨损微粒脱落,磨屑形状多为扇形,剥落坑为“痘斑”状坑点。当除纯滚动接触外,还带有滑动接触式时,最大剪切应力的位置随着滑动分量的增加向表层移动,破坏位置随之向表层移动,如图 7-6 所示。

② 油楔理论。油楔理论认为,在滚动带滑动的接触过程中,由于外载荷及

表层的应力和摩擦力的作用,引起表层或接近表层的塑性变形,使表层硬化形成初始裂纹,并沿着与表面呈小于 45° 的夹角方向扩展。当表层有润滑油存在时,形成油楔,裂纹内壁承受很大压力,迫使裂纹向纵深发展(图7-7)。裂纹与表面层之间的小块金属犹如一承受弯曲的悬臂梁,在载荷的继续作用下被折断,在接触面留下深浅不同的麻点剥落坑,深度 $0.1\sim 0.2\text{mm}$ 。

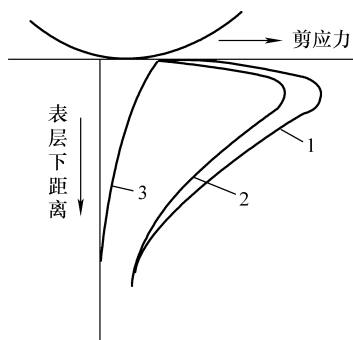


图 7-6 表层下剪切应力的分布
1—纯滚动 2—滚动兼有滑动 3—纯滑动

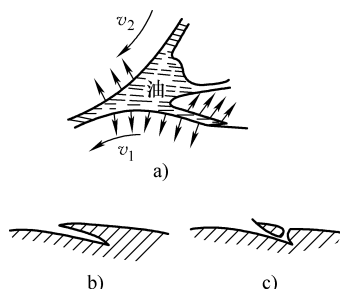


图 7-7 表面裂纹发展和润滑油作用示意图
a) 润滑油楔入裂纹 b) 裂纹扩大 c) 微屑脱离母体

③ 裂纹起源于硬化层与芯部过渡区理论。表层经过硬化处理的零件(渗碳、淬火等),其接触疲劳裂纹往往出现在硬化层与芯部过渡区。这是因为该处所承受的剪切应力较大,而材料的抗剪强度较低。试验表明,只要该处承受的剪切应力与材料的抗剪强度之比大于 0.55 时,就有可能在过渡区形成初始裂纹。裂纹平行于表面,扩展后再垂直向表面发展而出现表层大块状剥落。

硬化层深度不合理、芯部强度过低、过渡区存在不利的残余应力时,容易在硬化层与芯部过渡区产生裂纹。因此,提高材料的强度和硬度,减少非金属夹杂物特别是脆性夹杂物,改善表面粗糙度、接触精度、润滑油黏度、硬化层微观结构,以及使最大剪切应力尽可能分布在硬化层内,都将提高抗疲劳磨损的能力。

需要指出的是,在基本的摩擦磨损机理中并没有涉及材料转移问题。随着对基本磨损过程研究的深入,磨损的分类方法越来越依赖于材料转移的基本机理,图7-8^[21]示出了基于材料转移的基本摩擦磨损机理的分类方法。由图可以看出,由于磨损时发生了材料转移,接触区的一些碎屑会使接触机理更加复杂,但是两表面间运动摩擦阻力的基本机理仍是基本摩擦磨损机理中提到的黏着、犁削以及迟滞作用。这里的摩擦迟滞作用基于材料的弹性变形,因此某种程度上与犁削作用很相似,只是几何尺寸不同。磨损时材料的分离则主要因为:

1) 黏着 + 断裂。黏性的增加或者剪切力导致表面产生较高的应力和剪切应力以至于它们超过材料的强度, 并形成裂纹, 最终导致裂纹扩展, 材料分离, 磨屑形成。

2) 磨料 + 断裂。硬质表面穿过较软的表面使其变形到形成较高的剪切应力, 以至于剪切应力超过了材料的强度的程度, 从而形成裂纹, 最终导致裂纹的扩展、断裂, 以及材料分离, 磨屑形成。

3) 疲劳 + 断裂。压缩载荷使表面变形, 形成较高的应力、应变, 当它们超过材料强度后产生裂纹, 并导致裂纹扩展以及材料分离, 形成磨屑。裂纹扩展发生在多次载荷循环的过程中。

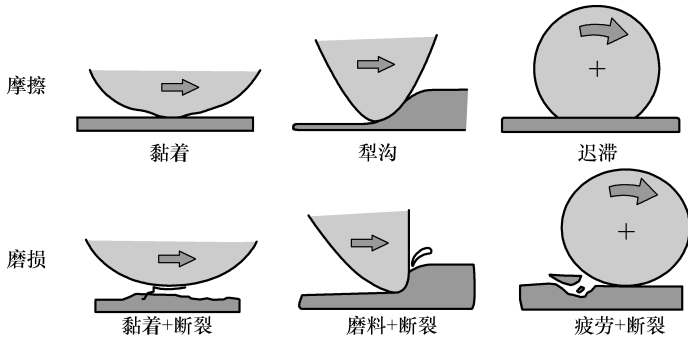


图 7-8 与黏着、犁削和迟滞有关的基本摩擦磨损机理以及磨损时的接触机理

上述包括材料转移的磨损失效机理的描述, 是一个更为广泛的过程, 即从材料内部结构键间结合力的破坏, 到裂纹的扩展, 最终到磨损以及材料从表面脱落。

7.1.3 固体表面的接触疲劳失效

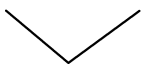
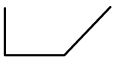
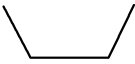
两个相互接触物体做相对运动, 如滑动或滚动时, 接触表面将产生接触应力, 由于接触应力使材料表面疲劳而造成物质损失的现象称作接触疲劳。工程构件中, 如轴承、齿轮、钢轨、凸轮和轧辊等在接触应力作用下, 经过一定的应力循环之后, 其工作表面的局部区域产生小片或小块金属剥落, 形成麻点或凹坑, 由此而使零件工作时振动增加、噪声变大、温度升高、磨损加剧和效率降低, 最后导致构件不能正常工作, 这种现象称为接触疲劳失效。

1. 接触疲劳的类型和失效特征

根据接触表面疲劳剥落初始裂纹的位置来分, 有疲劳麻点剥落型和表面压碎剥落型两大类, 见表 7-4。

以齿轮和轴承为例, 从齿轮和轴承的接触疲劳失效来看, 当表面接触应力较小, 摩擦力较大, 表面质量较差 (如脱碳、划伤、烧伤、淬火不足以及有夹杂物等) 时, 大多为疲劳麻点剥落型; 与此相反者, 则多属表面压碎剥落型。

表 7-4 接触疲劳类型及特征

剥落类型	疲劳麻点剥落		表面压碎剥落	
	浅层剥落	深层剥落		
初始裂纹位置	表面	表面	次表面	
剥落过程	表面逐渐发生	表面逐渐发生	剥落前无迹象，突然发生	
剥落形状			 (深层剥落)	 (浅层剥落)
剥落深度	0.1 ~ 0.4mm	0.4 ~ 2mm	硬化层深度	0.5b
表面裂纹方向	与表面倾斜	与表面倾斜和垂直	与表面垂直	与表面倾斜

注：b 为接触圆半径。

大量实践表明，很多实际构件的接触疲劳损坏不是单一的，既有麻点剥落的特征，又有表层压碎的特征。也就是说，同一种零件在同样工作条件下，可能出现两种破坏类型。有时在一个局部区域出现麻点剥落，而在另一个局部区域则出现表层压碎剥落。

2. 接触疲劳的损伤过程

接触疲劳损伤和其他疲劳损伤一样，也是裂纹的产生和扩展的过程。但是，接触疲劳是在表面有摩擦的情况下，同时承受交变接触应力，使表面产生裂纹并随后扩展而成的。它与普通疲劳破坏的差别主要是存在着摩擦和磨损，接触表层发生塑性流动和发热等现象，并受液体润滑介质的作用。接触疲劳损伤初始裂纹有下面两种情况：

1) 裂纹起始于表面的接触疲劳失效。在滚动体接触过程中，由于外加载荷的作用，表面层的应力及摩擦力引起表层或接近表层的塑性变形，使表层硬化、形成初始裂纹，最后导致麻点剥落。初始裂纹扩展方向与滚动方向呈小于 45° 的倾斜角，并由表面向里扩展，如图 7-9 所示。经过一定的交变加速后，裂纹扩展到某一深度剥落，形成表面麻点坑或痘斑状凹坑。

2) 裂纹起始于亚表面的接触疲劳失效。两个相互接触的物体相对滑动加滚动时，在表面下 0.786b (b 为接触宽度之半) 处，其剪切应力为最大，此处塑性变形最严重。在交变接触应力作用下而反复变形，使材料局部弱化并形成裂纹，随后沿最大剪切应力的方向扩展到表面，如图 7-10 所示，从而造成疲劳失效。若在表面层下最大剪切应力区附近有夹杂物等缺陷造成应力集中，则疲劳裂纹极易早期形成，导致过早失效。

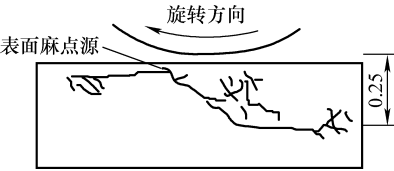


图 7-9 表面麻点起始位置示意图

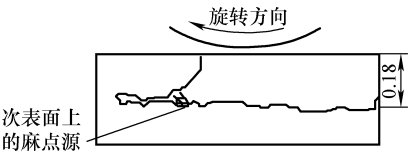


图 7-10 裂纹起始于亚表面示意图

有关接触疲劳寿命的影响因素及控制方法，可以归纳为以下四类：

1) 材料质量与显微组织的影响。对大量金属的接触疲劳失效分析表明，疲劳裂纹大多起始于脆性夹杂物所引起的应力集中处，它们在交变接触应力作用下，极容易与基体脱离形成空穴，当附件的应力集中超过基体材料的弹性极限时，引起强烈塑性变形，从而导致周围材料硬化形成裂纹，造成早期疲劳失效。

此外，金属复合材料显微组织中第二相的大小、分布是否均匀弥散也直接影响其疲劳抗力。以钢铁复合材料为例，当球墨铸铁中石墨数量过多且分布不均匀时，容易形成疲劳裂纹源，图 7-11 所示为球墨铸铁飞轮接触疲劳磨损的 SEM 照片^[22]。当轴承钢中未溶碳化物的含量大于 6.5% 时，也容易形成粗大晶粒及带状组织等缺陷，造成钢中基体含碳不均匀，使钢中马氏体基体强度也不均匀，加之碳化物带状组织中往往混有非金属夹杂物，均降低疲劳抗力。实践表明，钢中的碳化物以细小、均匀弥散分布为好。

2) 热处理淬硬层的影响。淬硬层厚些可以使疲劳裂纹产生在硬化层内，提高接触疲劳抗力。淬硬层过浅，疲劳裂纹将产生在硬化层与心部的过渡区，容易产生表层压碎剥落。图 7-12^[23]表示了凸轮表面在高频接触应力作用下，发生表层硬化区压碎剥落，这些剥落坑中多有显微裂纹的萌生，从而逐渐使凸轮表面失效^[23]。

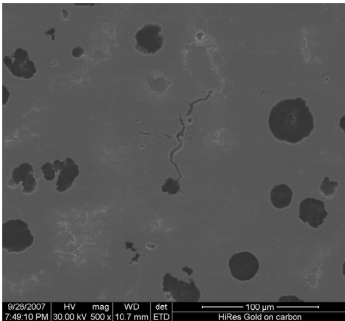


图 7-11 球墨铸铁飞轮接触疲劳磨损的 SEM 照片（石墨作为裂纹源）

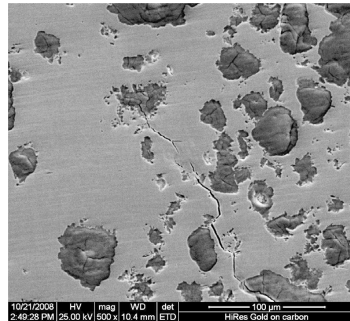


图 7-12 中频淬火凸轮表面疲劳剥落坑及其周围的裂纹

对于渗碳硬化层，以钢的渗碳层在热处理中的相变为例，当渗碳钢表层脱碳或贫碳时，奥氏体稳定性降低，马氏体含碳量改变，局部出现屈氏体或索氏体，并改变了表层残余应力分布，从而降低了表层抗剪强度，使零件疲劳抗力急剧下降。在外载荷一定的条件下，渗碳件心部强度或硬度高些，可抑制疲劳裂纹的产生。因此，适当提高渗碳钢心部硬度，可有效地提高接触疲劳寿命。

3) 表面硬度与表面粗糙度的影响。一般来说，表面硬度越大、表面粗糙度越低，接触疲劳抗力越大。当然，表面硬度、表面粗糙度与接触疲劳寿命之间的关系，还取决于摩擦副的几何形状、转速和润滑油黏度等因素。

4) 润滑条件的影响。根据弹性流体动压润滑理论，润滑油的黏度越高，接

触部分的压力越趋于平均分布,抗接触疲劳的能力也越大。油的黏度越低,容易渗入裂纹中,加速裂纹扩展,降低寿命。润滑油中含水量过多,对接触疲劳有不利影响。油中加入适量的纳米粉体(如纳米 Cu 颗粒润滑剂),可提高接触疲劳抗力。

从以上产生接触疲劳破坏的原因,我们可以通过减少表面接触压应力、提高热处理质量(如使未溶碳化物达到“小、少、匀、圆”的要求),提高硬度、降低表面粗糙度、降低非金属夹杂物,改善润滑情况,采用表面涂镀层等方法来提高接触疲劳寿命。

7.2 凸轮/挺柱接触疲劳失效分析及控制实例

随着新型汽车发动机转速和负荷的不断提高,对其配气机构的性能要求也相应提高。配气机构是汽车发动机的重要组成部分,它的功用是根据每一气缸内所进行的工作循环和点火顺序的要求,定时打开和关闭各气缸的进排气门,使新气及时进入气缸和废气及时排出,从而优化换气过程。好的配气机构应使汽车发动机在各种工况下工作时能获得最佳的进气量和最彻底的排气量,以保证发动机在各种工况下工作时能发挥出最好的性能。配气机构通常由气门组、摇臂、挺柱、推杆、凸轮轴及其传动机构组成(见图7-13)。随着高速重载发动机的发展,配气机构中凸轮与挺柱之间的早期磨损问题显得愈发严重,磨损不仅导致噪声增加,影响换气性能,而且对发动机的耐久性和可靠性也会产生直接影响。因此,通过各种手段对凸轮/挺柱的疲劳磨损失效进行分析,提出预防和控制失效的办法,从而提高整个发动机的使用寿命具有重要意义。本节以我们课题组承担的国家“863”科技攻关计划重大项目“重型商用车 CNG (Compressed Natural Gas) 发动机产品开发”(2006AA11A1A6)子课题“CNG 发动机关键耐热耐磨部件的失效实验分析与可靠性计算”的部分研究成果为例,通过数值模拟和实验分析等手段,介绍了国产 6110 中型 CNG 发动机配气机构中的凸轮在使用过程中发生表面接触疲劳失效的原因及其控制方法。

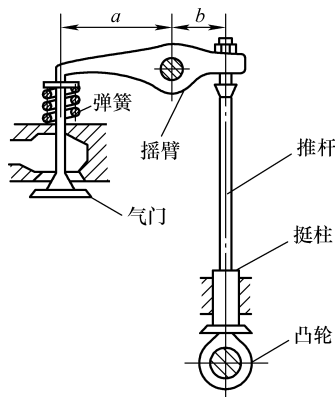


图 7-13 下置式发动机配气机构组成示意图

7.2.1 凸轮/挺柱摩擦副接触应力与磨损模拟

配气凸轮与挺柱是发动机中一对重要的摩擦副,对高速发动机而言极易发生接触疲劳失效。因此,接触应力的计算无论是对于设计阶段的强度校核,还是对于使用阶段的失效分析都是非常重要的。本小节采用动力学及有限元方法进行了接触应力的计算^[23]。

1. 接触应力的动力学计算方法

凸轮与挺柱间的接触应力, 目前一般均按照赫兹公式计算, 对于平底挺柱的情形, 可取为^[24]

$$\sigma_c = 0.418 \sqrt{\frac{FE_m}{WR_c}} \quad (7-15)$$

而凸轮与挺柱间作用力 F 则由质量 m 的惯性力 F'_N 、配气机构的弹性恢复力 F'_C 及阻尼力 F'_b 组成

$$F = F'_N + F'_C + F'_b = m\omega^2 \frac{d^2 h_T}{d\alpha^2} + kcZ(\alpha) + kb\omega \frac{dZ}{d\alpha} \quad (7-16)$$

式 (7-15) 与 (7-16) 中各参数意义请参见文献 [23]。

图 7-14a 给出了怠速工况下的接触应力结果。接触应力幅值在 0 ~ 400MPa 之间, 因凸轮/挺柱间接触存在瞬间跳动, 也就出现了瞬时接触应力为零的情况, 显示运行不平稳。图 7-14b 给出了额速工况下的接触应力结果, 应力幅值在 50 ~ 350MPa 之间变化, 同怠速工况相比, 其结果幅值变化范围较小, 可见对凸轮和挺柱间的接触应力来说, 怠速工况也不容忽视。

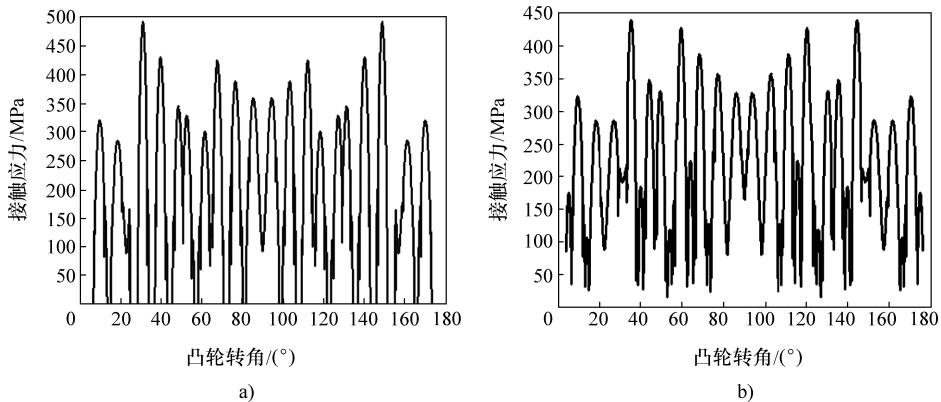


图 7-14 凸轮摩擦副接触应力曲线

a) 怠速 (500r/min) b) 额速 (1000r/min)

2. 接触应力的有限元计算方法

针对凸轮/挺柱之间的典型接触问题, 按照 ANSYS/LS-DYNA 一般分析过程进行了动力学仿真模拟, 并就怠速和额速两种工况下, 凸轮应力分布危险时刻的最大应力节点的应力进行分析。

图 7-15 为凸轮凸起区域在不同转速工况下转动到与水平成 90°位置时的等效应力云纹图 (见图 7-15a) 及两周期内危险点 Y 方向压应力曲线 (见图 7-15b 和图 7-15c)。可以看出, 第二周期的模拟结果相对更有代表性, 与发动机正常运行时的情况较相符, 因此分析凸轮的接触疲劳失效时以第二周期的计算结果为准确效果较好。由图可见, 额速时的等效应力 (见图 7-15a) 及 Y 方向压应力值与相同工况下的动力学计算结果相吻合 (见图 7-15c)。不同转速下的 Y 方向压应

力值总体呈上升趋势，且第二周期的压应力值均较第一周期的值增大 $1/3 \sim 1/2$ ，凸轮接触面在接触的瞬间存在应力的大幅度波动，而非接触时刻只表现出微小的振动。两种工况下的最危险点都处在凸轮的桃尖与挺柱发生接触的时刻，最大应力值出现在额速工况下 450° 时刻，其值为 500MPa ，但满足最大许用应力的要求^[17]。

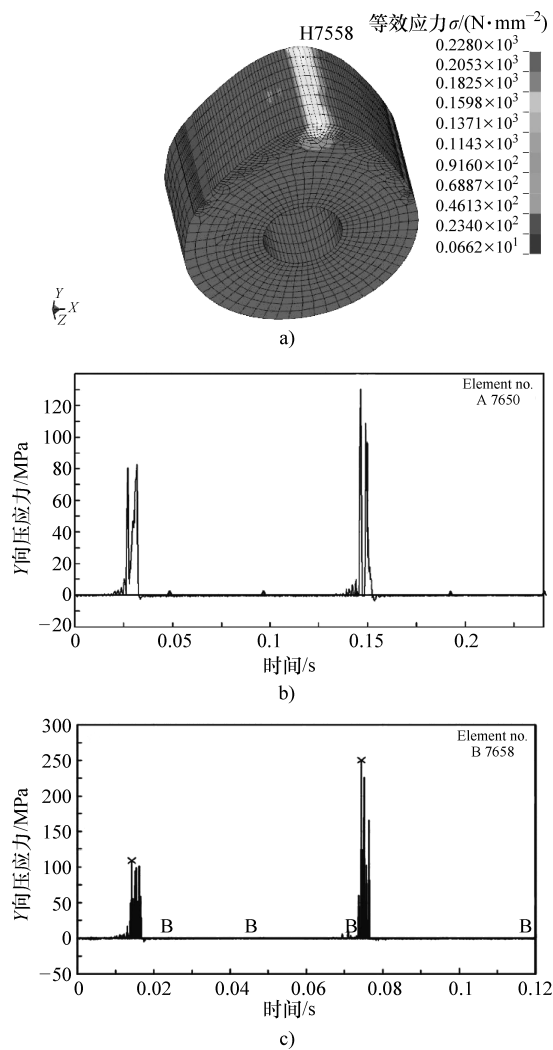


图 7-15 凸轮转角为 90° 时的应力

a) 额速时的等效应力云纹图 b) 怠速时的 Y 方向压应力 c) 额速时的 Y 方向压应力

图 7-16 为不同时刻凸轮与挺柱的接触面等效应力云纹图。可以看出，凸轮与挺柱接触面在接触部位应力大小沿凸轮轴向分布并不均匀，接触区域应力值明显大于非接触区域的值，接触压应力时大时小。凸轮与挺柱间的这种不均匀接触特性，与实际配气凸轮应用中发动机磨合阶段的情况相符。加之采用有限元方法

计算的接触应力数值与动力学方法相吻合, 因此, 基于有限元法计算的接触应力进行磨损数值分析是可行的。

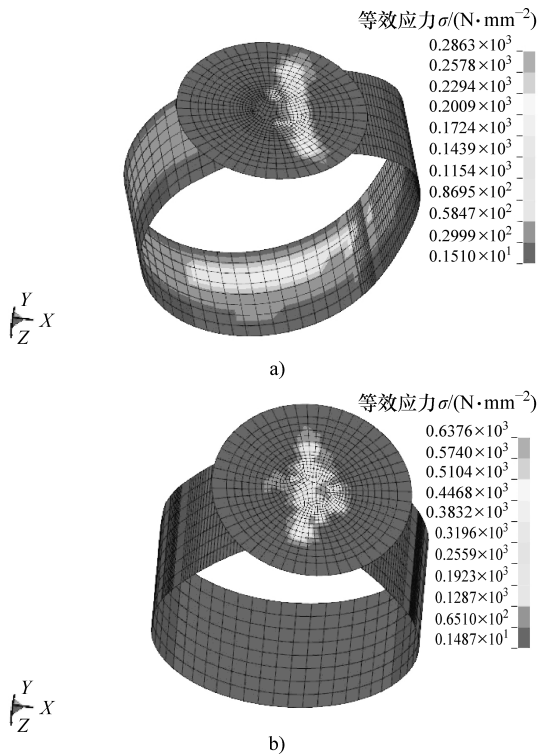


图 7-16 额速时不同时刻的接触面等效应力云纹图

a) 旋转角度 396° b) 旋转角度 450°

3. 凸轮磨损模拟

(1) 磨损模型 磨损过程是一个动态过程, 它受诸如载荷、速度、温度、材料特性以及润滑情况等许多参数的影响。磨损量可以通过如下微分方程描述的磨损率来预测, 即

$$\frac{dh}{ds} = f(\text{载荷, 速度, 温度, 材料参数, 润滑} \dots) \quad (7-17)$$

式中, h 为磨损深度; s 为滑动距离。

有许多描述磨损模型的数学表达式, 目前经常使用的模型是线性磨损方程, 即

$$\tilde{Q} = K \tilde{p}; \tilde{Q} = \frac{V}{As}; \tilde{p} = \frac{F_N}{AH} \quad (7-18)$$

式中, $\tilde{Q}$ 为无量纲磨损率; $\tilde{p}$ 为无量纲压力; V 为磨损体积; A 为磨损面积; F_N 为名义载荷; H 为接触中较软材料的硬度。

式 (7-18) 表明磨损体积率与名义载荷成正比, 此即著名的 Archard 磨损公

式。它还可以写成如下形式

$$\frac{V}{s} = K \frac{F_N}{H} \quad (7-19)$$

式中, 磨损系数 K 通过试验和理论推导而得。

在工程应用中, 由于磨损深度便于测量, 因此在 (7-19) 式两边同时除以名义接触面积 A , 可得下式

$$\frac{V}{sA} = \frac{h}{s} = k\sigma \quad (7-20)$$

式中, h 为磨损深度; $k = K/H$ 为有量纲磨损系数; σ 为名义接触应力。

把整个磨损过程看作一个动态过程, 则多磨损的预测可看成一个初始值的求解问题。

由上, 磨损模型可用一个微分方程来描述, 将其线性化后变为

$$\frac{dh}{ds} = k\sigma \quad (7-21)$$

将式 (7-21) 积分可得磨损量为

$$\Delta h = \int k\sigma ds \quad (7-22)$$

式中, 磨损系数 k 一般常取为常数。

因此 (7-22) 式可写成

$$\Delta h = k \int \sigma ds \quad (7-23)$$

式 (7-23) 还可被改写成如下形式

$$\frac{dh}{dt} = k\sigma \frac{ds}{dt} = k\sigma v \quad (7-24)$$

式中, v 是指凸轮与从动件间的相对滑动速度。

假设磨损与滑动的方向无关, 方程 (7-24) 中的相对滑动速度 v 可以用滑动速度的大小代替

$$|v| = |y\omega| \quad (7-25)$$

式中, y 为凸轮与从动件接触点的回转半径; ω 为凸轮的回转角速度。

对于已经使用了时间 t 的凸轮来说, 其表面上一点 P 的磨损由方程 (7-24) 对时间的积分决定

$$\Delta h_P = \int_0^{t_1} k\sigma_P(t) |v(t)| dt \quad (7-26)$$

式中, k 是凸轮的磨损系数; σ_P 是这一点处的压力。

只有当点 P 处于接触状态时, 即当 $\sigma_P > 0$ 时, 才会有磨损发生。

式 (7-26) 是对于已经使用了时间 t 的凸轮磨损量的计算公式, 而对于凸轮最直接的是转过角度后的磨损量, 所以还可以将公式 (7-26) 修正为

$$\Delta h_P = \int_0^{\varphi_1} k\sigma_P(\varphi) |v(\varphi)| d\varphi \quad (7-27)$$

因此, 采用上节有限元法计算的接触应力分布数据就可计算磨损量。

(2) 凸轮磨损仿真计算实例 本文给出了 CA6DF2L-30 型压缩天然气 CNG 发动机配气凸轮的摩擦学计算实例。所选的基本参数为：缓冲段全升程 $h_0 = 0.14\text{mm}$ ，缓冲段包角 $\alpha_0 = 18^\circ$ ，基本段净升程 $H = 7.6\text{mm}$ ，凸轮转速 $N_c = 1000\text{r/min}$ ，凸轮基圆半径 $R_0 = 17\text{mm}$ ，换算到气门端当量质量 $M = 0.878\text{kg}$ ，配气机构总刚度 $c = 4 \times 10^3\text{N/mm}$ ，基本段半包角 $\alpha_B = 162^\circ$ ，气门弹簧刚度 $c' = 19\text{N/mm}$ ，气门弹簧预紧力 $F_0 = 430\text{N}$ ，凸轮轴转速 $N_c = 100\text{r/min}$ ，摇臂比 $k_0 = 1.65$ ，气门间隙 $x_0 = 0.15\text{mm}$ 。

首先计算出凸轮的升程、速度和加速度曲线及凸轮轮廓坐标，由凸轮的轮廓坐标通过 ANSYS/LS-DYNA 建立接触应力三维计算模型。以凸轮转角为 36° 和 396° 时的模型为例，建立的凸轮机构有限元三维模型及其有限元剖分单元节点数分别如图 7-17 和表 7-5 所示。凸轮和挺柱的弹性模量分别为 210GPa 和 160GPa ，泊松比均为 0.27 。凸轮与挺柱的静摩擦因数和动摩擦因数分别设为 0.3 和 0.18 。

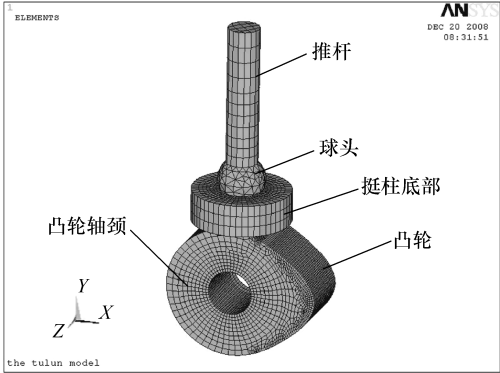


图 7-17 配气凸轮挺柱系统有限元模型

表 7-5 模型剖分单元节点数

凸轮摩擦副	凸轮	凸轮轴颈	挺柱	球头	推杆	凸轮/挺柱接触面
单元数	18690	905	2877	557	175	15891
节点数	21598	2560	4291	344	299	15343

计算所得的等效应力和危险点接触应力分别如图 7-18a 和图 7-18b 所示。

根据接触应力按式 (7-26) 积分即可计算出磨损量。式中的磨损系数 k 和很多因素有关，它直接影响到仿真的结果，根据文献 [25] 得到钢—铁的磨损系数为 $1.26 \times 10^{-11}\text{mm}^2/\text{N}$ ，图 7-19 示出了总磨损时间为 5000h 不同转角位置的磨损量计算结果。

可以预测凸轮经几年使用后将会出现较为严重的磨损而失效，且其不同程度的磨损也会影响凸轮机构的运转精度。

7.2.2 凸轮表面疲劳磨损失效实验^[23,26]

在台架试验中，所用磨损试验机的主要技术参数为：试验凸轮转速 $500 \sim$

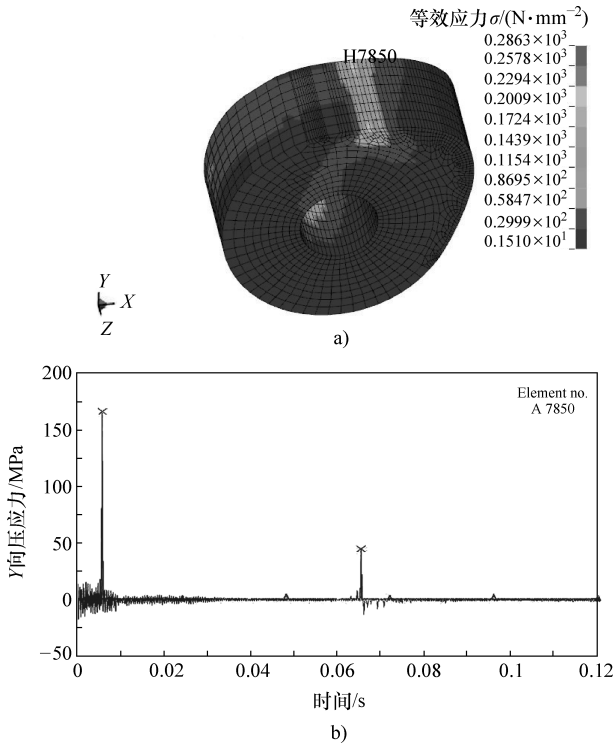


图 7-18 凸轮等效力云纹图及危险点接触应力时程曲线
a) 凸轮等效力云纹图 b) 危险点接触应力时程曲线

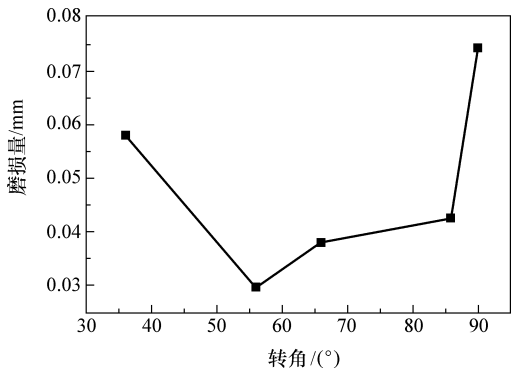


图 7-19 磨损量与转角的关系

1000r/min，负荷 $\leq 3450\text{N}$ ，润滑油温 $\leq 120^\circ\text{C}$ ，润滑油量 $0 \sim 10\text{L}/\text{min}$ ，最大挺柱直径为 $\phi 35\text{mm}$ 。按照前面所述的试验规范进行试验，每隔 500h 对凸轮不同转角上的累积磨损量进行 1 次测量，其测量结果如表 7-6 所示。由表 7-6 可做出凸轮不同转角对应几个危险点的磨损深度曲线图，并与相应的磨损模拟曲线比较，如图 7-20 所示。由图中可以看出，所研究点的磨损实验和模拟结果非常吻合，且

这些点的磨损是经历了磨合阶段之后处于正常状态下的磨损，其磨损曲线与正常的磨损曲线相似。

表 7-6 凸轮不同转角上的磨损量测量结果 (单位: mm)

转角/(°)	磨损时间/h				
	500	1000	1500	2000	2500
36	0.005	0.010	0.015	0.022	0.026
56	0.003	0.005	0.008	0.011	0.013
66	0.004	0.007	0.010	0.014	0.016
86	0.005	0.009	0.012	0.016	0.020
90	0.006	0.014	0.021	0.029	0.033

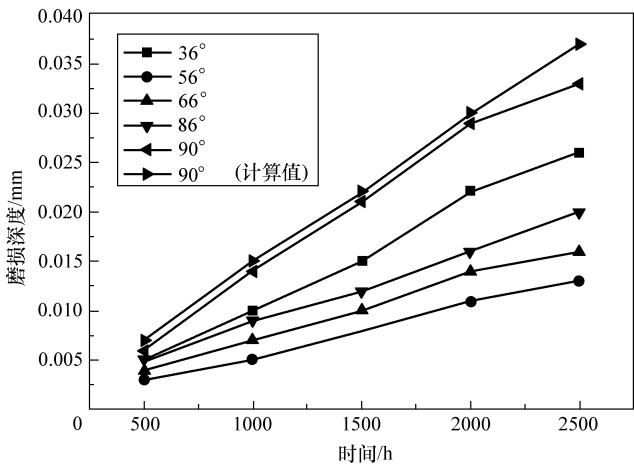


图 7-20 磨损量与时间的关系

失效凸轮的表面典型形貌如图 7-12 所示。不难看出，凸轮表面在高频接触应力作用下，产生麻点及发生较大面积的表层剥落，这些剥落坑中多有显微裂纹的萌生，这些微细裂纹将沿硬度较小的区域逐渐扩展，从而使凸轮表面发生疲劳失效。凸轮表面微观组织及表面硬度分布分别如图7-21和图 7-22 所示。从图 7-21 可以看出，原材料为 45 钢的凸轮，表面经中频淬火、回火处理后，表面层组织为针状马氏体、托氏体以及大块未熔铁素体，同时可看到有少

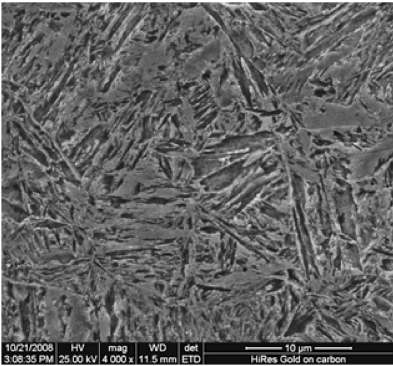


图 7-21 凸轮表面显微组织

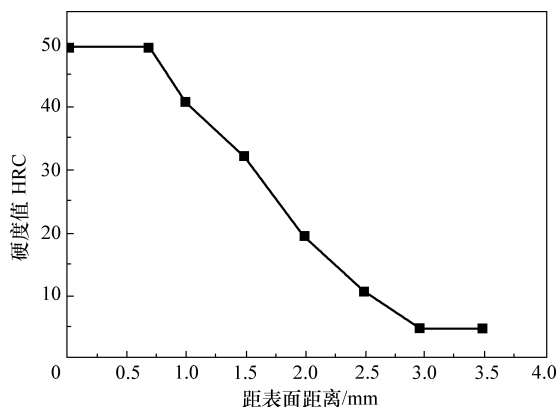


图 7-22 失效凸轮硬化层分布曲线

量微孔，无明显冶金缺陷。由图 7-22，凸轮表面硬度虽高于心部硬度，但最高只有 50.1HRC，且有效硬化层厚度较小，约为 0.70mm。当表面马氏体硬化层在较高的接触应力作用下发生疲劳剥落后，母体就会因为微细裂纹沿晶粒边界的扩展（图 7-23）而很快发生进一步的疲劳损伤。凸轮的严重剥落部位均出现在工作面凸起区域的同一侧，这是由于该区域在使用过程中承受的接触应力最大的缘故。

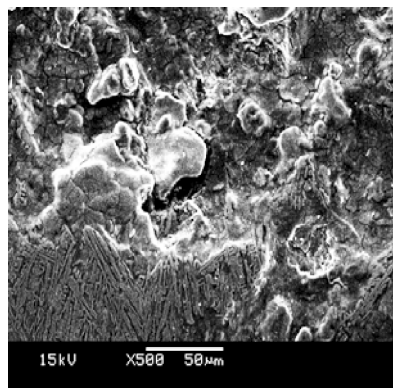


图 7-23 凸轮表面裂纹沿晶界扩展

7.2.3 凸轮表面微/纳米复合涂层力学和摩擦学性能^[22,27]

为了提高凸轮表面抗接触疲劳性能，我们课题组以一种微纳米多元铁基非晶合金粉末作为电极材料，用电火花沉积涂层及其随后的非晶纳米晶化方法在凸轮用普通 45 钢基体上制备了铁基非晶-微/纳米复合涂层^[22,27]。失效凸轮和用该涂层修复凸轮的外观表面形貌如图 7-24 所示。可以看出，失效凸轮表面尤其是靠近桃尖的边缘区域存在着较多的疲劳剥落坑，这是由于凸轮边缘等局部区域承受了较大的交变压应力作用，加之凸轮表面淬硬层局部区域硬度偏低、其表面在使用过程中产生的微孔等缺陷以及淬硬层厚度较小等导致表面产生裂纹，并按接触疲劳损伤的方式扩展所致。经涂覆涂层并加工的凸轮具有较好的表面质量和尺寸精度。

1. 涂层微观组织和力学性能

铁基非晶-微/纳米复合涂层显微组织的 SEM 观察如图 7-25 所示，经谢乐公式计算晶粒尺寸说明，该涂层是具有尺度在 80nm~5μm 的微纳米颗粒相增强的铁基非晶复合涂层。用 X 射线衍射仪检测涂层的晶型结构（见图 7-26），认为

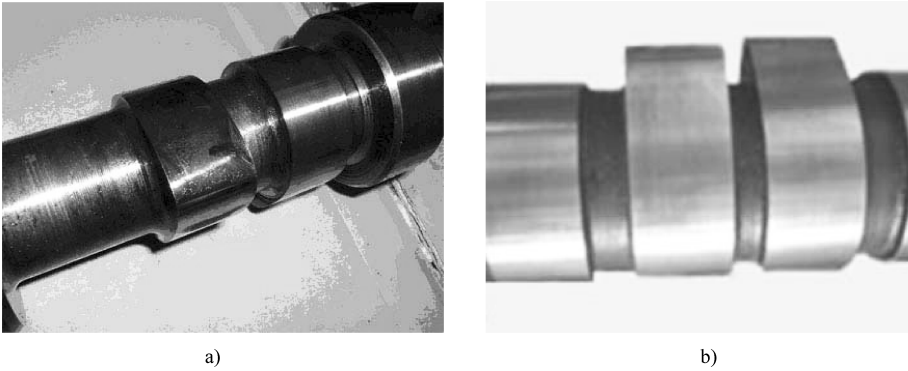


图 7-24 失效凸轮和修复凸轮的外观照片
a) 失效凸轮 b) 用涂层修复后的凸轮

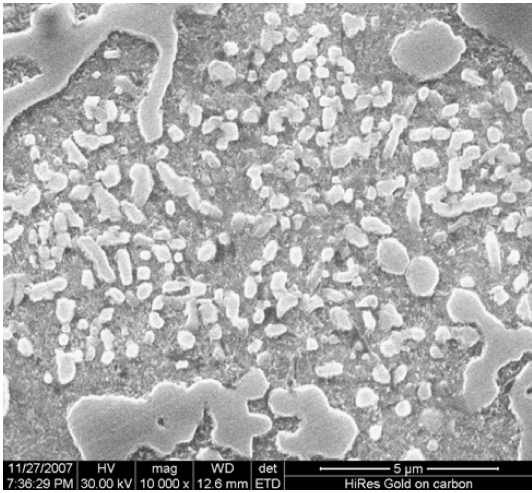


图 7-25 铁基非晶-微/纳米复合涂层微观结构的 SEM 观察

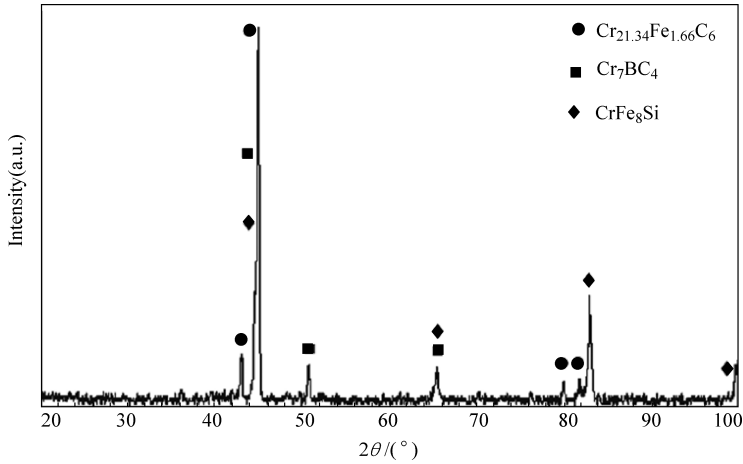


图 7-26 涂层的 XRD 图谱

这些颗粒增强相为球状铁基合金碳化物 $\text{Cr}_{21.34}\text{Fe}_{1.66}\text{C}_6$ 、块状铁基合金硅化物 CrFe_8Si 及颗粒状与棒状硼碳化物 Cr_7BC_4 。所制备的涂层均匀致密，与基体结合良好，涂层厚度可达 $60\mu\text{m}$ ，且具有较高的显微硬度（在 100g 力作用 15s 时，测试的维氏硬度为 $\text{HV}_{100} = 880$ ）和涂层/基体界面结合强度（抗拉强度 $> 407\text{MPa}$ ）。在扫描电镜下观察焊接接头拉伸断口形貌，发现其具有典型准解理断面形貌的特点（见图 7-27），涂层断口既有河流花样、舌状花样，又存在韧窝与撕裂棱等，说明微/纳米相的存在使该涂层具有良好的综合力学性能。

对普通 45 钢和焊接涂层试样分别进行高温硬度特性测定比较，如图 7-28 所示，发现焊接涂层试样的硬度明显优于普通试样，加之涂层有一定的厚度和良好的综合力学性能，因而能有效地改善凸轮的抗接触疲劳性能。

2. 涂层纳米力学和摩擦磨损性能

图 7-29 为基体材料 45 钢、铁基非晶-纳米晶涂层的纳米压痕位移-载荷图。可以看出：非晶-纳米晶涂层的纳米压痕曲线要比基体更加紧凑，其包含区域的面积更小，说明在加载过程中，涂层的塑性变形逐渐减少。通过计算可知：非晶-纳米晶涂层的显微硬度为 15.9GPa ，弹性模量为 219GPa ；45 钢基体的显微硬度为 4.6GPa ，弹性模量为 220GPa 。纳米结构涂层的硬度远高于 45 钢基体。

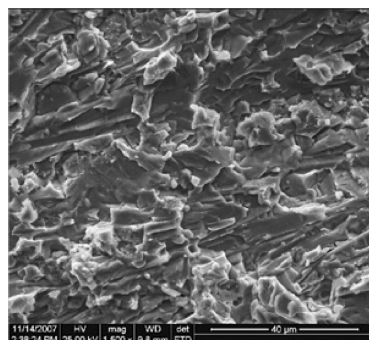


图 7-27 拉伸断口形貌

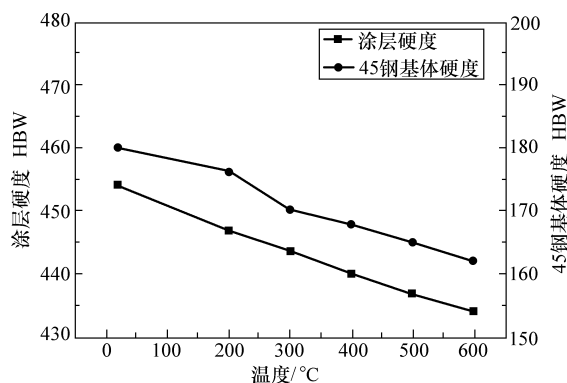


图 7-28 硬度与温度关系曲线

图 7-30 显示了涂层与基体在名义载荷为 50N 的 M-2000 型摩擦试验机上测试的磨损体积随滑动时间的变化曲线。可以看出，由于涂层中存在着有利于提高耐磨性的非晶相及纳米晶相，因此，涂层的磨损体积远远小于基体的磨损体积。这是因为非晶-纳米晶结构涂层与基体结合紧密，组织更均匀、致密，空隙率小，这使得该涂层发生剥落磨损的趋势大大减小，而以轻微的磨粒磨损为主，磨

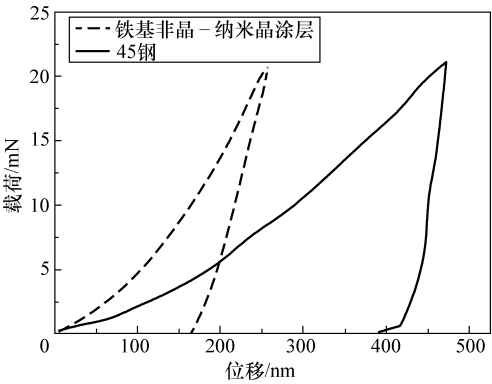


图 7-29 涂层与基体材料的载荷-位移曲线

损量较低。涂层中弥散分布的铁基合金碳化物、铁基合金硅化物及硼碳化物等微/纳米晶颗粒在一定程度上起到弥散强化作用，在磨损过程中阻止涂层中微裂纹的扩展。另外， H/E 是一个影响磨损的重要参数，一般来说， H/E 越大，其耐磨性就越好。非晶-纳米晶涂层的硬度与弹性模量的比值 H/E 为 0.073，而基体 45 钢的 H/E 仅为 0.021。

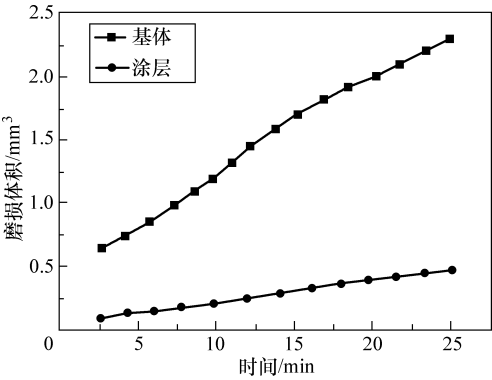


图 7-30 涂层与基体材料的磨损性能

图 7-31 为基体和涂层的表面磨损形貌。在图 7-31a 中，可以清晰地看到基体在摩擦过程中表面形成了剥落坑、黏着区和犁沟。在摩擦过程中，裂纹起源于表面薄弱处并进一步扩展形成剥落坑，同时产生硬质磨粒，在表面磨痕中同时存在着磨料磨损和黏着磨损的情况。然而，在图 7-31b 中，由于涂层中的非晶相不利于剥落磨损，涂层的磨损痕迹表现为微细粒子从表面脱开后形成的凹坑和硬质磨粒嵌入被磨损的表面及在外力作用下切削基体形成的沟槽。与基体相比，涂层不易发生黏着磨损且表面犁沟较浅，即该非晶-纳米晶涂层显示了比基体更优异的耐磨损性能。

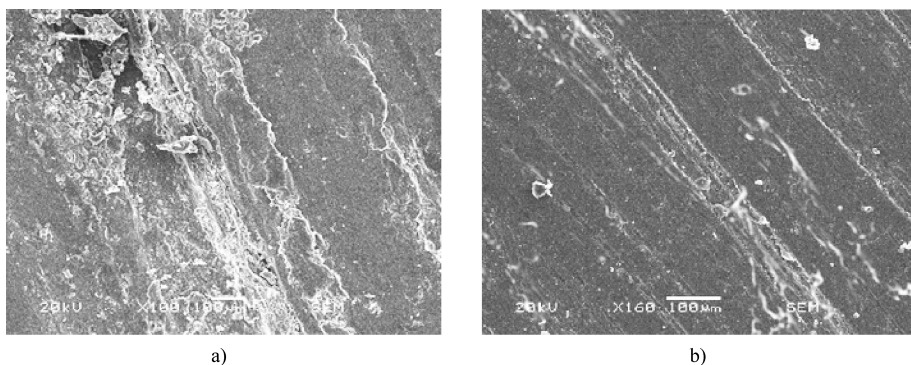


图 7-31 基体和涂层的表面磨损形貌

a) 基体 b) 涂层

参 考 文 献

- [1] 许金泉. 界面力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [2] 潘新祥, 徐久军, 严立. 粗糙面在梯度表面层上滑动接触的应力分布 [J]. 应用力学学报, 2000, 17 (2): 56-62.
- [3] Liu G, Zhu J and Yu L, Wang J Q. Elastic-plastic contact of rough surfaces [J]. Tribology Transactions, 2001, 44 (3): 437-443.
- [4] Li J, Beres W. Three-dimensional finite element modeling of the scratch test for a TiN coated titanium alloy substrate [J]. Wear, 2006, 260 (11-12): 1232-1242.
- [5] Geng X, Zhang Z, Barthel E, et al. Mechanical behavior of stiff coating on glass under sliding contact [J]. Wear, 2010, 269 (5-6): 351-361.
- [6] Bell T, Sun Y, Dong H. 表面工程系统接触力学模型 [J]. 中国表面工程, 2007, 20 (2): 1-10.
- [7] Sneddon L N. The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile [J]. International Journal of Engineering Science, 1965, 3 (1): 47-57.
- [8] Johnson K L, Kendall K, Roberts A D. Surface energy and the contact of elastic solids [J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1971, 324 (1558): 301-313.
- [9] Derjaguin B V, Muller V M, Toporov Y P. Effect of contact deformations on the adhesion of particles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1975, 53 (2): 314-326.
- [10] Tabor D. Surface forces and surface interactions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1977, 58 (1): 2-13.
- [11] Maugis D. Adhesion of spheres; the JKR - DMT transition using a dugdale Model [J]. Journal of Colloid and Interface Science. 1992, 150 (1): 243-269.
- [12] Johnson K L. Mechanics of adhesion [J]. Tribology international, 1998, 31 (8): 413-418.

- [13] Greenwood J A, Williamson J B P. Contact of nominally flat surfaces [J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1966, 295 (1944): 300 – 319.
- [14] Persson B N J. Contact mechanics for randomly rough surfaces [J]. Surface Science Reports, 2006, 61 (4): 201 – 227.
- [15] Peressadko A G, Hosoda N, Persson B N J. Influence of surface roughness on adhesion between elastic bodies [J]. Physical Review Letters, 2005, 95 (12): 124 – 301.
- [16] Persson B N J, Albohr O, Creton C, et al. Contact area between a viscoelastic solid and a hard, randomly rough, substrate [J]. Journal of Chemical Physics, 2004, 120 (18): 8779 – 8793.
- [17] Yang C, Tartaglino U, Persson B N J. A multiscale molecular dynamics approach to contact mechanics [J]. European Physical Journal Applied Physics, 2006, 19 (1): 47 – 58.
- [18] Persson B N J, Gorb S. The effect of surface roughness on the adhesion of elastic plates with application to biological systems [J]. Journal of Chemical Physics, 2003, 119 (21): 11437 – 11444.
- [19] Johnson K L, Greenwood J A. An adhesion map for the contact of elastic spheres [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1997, 192 (2): 326 – 333.
- [20] 吴树森, 严有为. 材料成形界面工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 118 – 119.
- [21] Kenneth H, Helena R, Anssi L, et al. Friction and wear of coated surfaces — scales, modelling and simulation of tribomechanisms [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 202 (4 – 7): 1034 – 1049.
- [22] 周霞, 李红彩, 窦慧莉, 等. 柴油机球墨铸铁飞轮应力与断裂损伤失效分析 [J]. 计算力学学报, 2011, 28 (S1): 182 – 185 + 198.
- [23] 唐占飞. 中型 CNG 发动机凸轮/挺柱接触应力与疲劳磨损失效分析 [D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [24] Chen F Y. Mechanics and design of cam mechanisms [M]. New York: Pergamon Press, 1982.
- [25] Anders B. – J. Hugnell, Stefan Björklund, Sören Andersson. Simulating of the mild wear in a cam – follower contact with follower rotation [J]. Wear, 1996, 199: 202 – 210.
- [26] 周霞, 唐占飞, 窦慧莉. CNG 发动机凸轮表面接触疲劳失效实验及数值分析 [J]. 理化检验, 2009, 45: 244 – 246.
- [27] Zhou Xia, Qu Guohui. Fe – based micro – and nanocomposite coatings produced by amorphous alloy crystallization based on electrospray deposition [J]. Advanced Materials Research, 2010, 97 – 101: 2205 – 2208.

第 8 章 纳米材料设计与力学性能预测及控制

8.1 引言

纳米材料的微细观组织结构直接影响着材料的本征性能和使用性能，而其微细观结构又与自身的性质和其制备工艺参数有关，因此，了解纳米材料的设计方法、制备技术基础、微细观组织结构和宏微观性能之间的关系（图 8-1）是十分重要的，它不但可以进一步深化人们对固体材料本质结构特征的认识，也为新一代高性能纳米涂层材料的设计、可控制备提供了理论基础。对纳米固体材料结构的描述主要应该考虑到颗粒的尺寸、形态及其分布，界面的形态、原子组态或者键组态，颗粒内和界面的缺陷种类、数量及组态，颗粒内和界面的化学组分、杂质元素的分布等。其中界面的微结构在某种意义上来说是影响纳米材料性质的最重要的因素。与常规材料相比，过剩体积的界面对纳米材料的许多性质具有重要的影响。迄今为止，人们对纳米固体材料界面结构的研究多集中在采用各种实验手段（高分辨电镜、X 射线衍射、广延 X 射线吸收精细结构 EXAFS 及 X 光实验研究）对其进行观察分析，并提出了描述纳米固体材料微结构的几个理论模型，如纳米微晶界面内原子排列无序程度很高的类气态模型^[1]、纳米材料界面原子呈有序排列的有序模型^[2~5]、纳米材料界面原子的有序无序排列总体上存在一个结构特征分布的结构特征分布模型^[6,7]，而结构特征分布模型得到了越来越多研究者的认同。

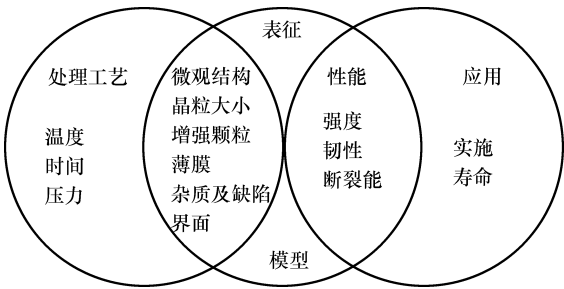


图 8-1 微观结构与性能之间的关系

由于纳米复合材料制备技术和数值模拟技术的进步，对于纳米材料的研究不再局限于实验观察的定性分析，还要求研究者能够对其进行定量的模拟分析。如纳米复合材料中，纳米增强相由于制备工艺的原因，其排列具有随机性，同时与基体具有大量界面，必定对纳米复合材料的性质产生影响。要想在这样的界面尺

度(数十纳米)内定位并取得应力场的实测数据是很困难的^[8],几种较直观的测量法包括界面应力场衍射衬度、从高分辨像对界面局部点阵畸变进行测量及会聚束电子衍射测定界面应力场。根据比较成熟的位错应力场理论,基于位错模型的晶界应力场也可以凭借具体的界面位错模型进行计算,但位错模型的建立需要提供准确、大量的实验依据。雷秀娟等^[9]用简化的胞模型模拟了纳米颗粒增强复合材料在单向拉伸时的界面应力场分布以及模量和粒度对应力分布的影响,认为纳米颗粒增强复合材料在外力作用下最容易发生破坏的部位位于靠近基体一侧的界面,这与实际是相吻合的。但前述研究模型中假设圆柱形基体中含有一个球形粒子,这与实际情形有一些差距:当纳米粒子浓度高到一定程度时,将三维问题转化为轴对称问题就出现了误差。如果用一个胞中有两个、三个或者更多增强颗粒来模拟实际是三维的问题,那么计算将非常复杂。由于纳米复合材料具有大量界面,界面的性质极大地影响着材料的力学行为,因此,进一步的研究要假定粒子与基体之间存在一界面过渡层,给这一过渡层赋予从粒子到基体模量线性减小的性质,即从大模量过渡到小模量,来模拟拉伸载荷下界面的应力分布。Schmauder等^[10]基于嵌入元胞模型对复合材料的细观力学行为进行了数值模拟研究。图8-2示出了在典型的纤维增强金属基复合材料的二维嵌入元胞模型中的应力应变分布,可以看出,在嵌入的元胞中,局部流动应力优先发生在硬纤维附件的 45° 方向,且向元胞附近的复合材料基体中延伸。进一步的研究结果表明:在外加载荷作用下,无论增强相如何分布,该复合材料的强度都随着颗粒增强相体积分数的增加和基体应变强化能力的提高而增大。最后,基于各种排布的颗粒和纤维增强的金属基复合材料嵌入元胞模型数值模拟结果,得出了如下所示的金属基复合材料的强化模型,即

$$\bar{\sigma}_N = \sigma_0 \left[\left(1 - \frac{f}{c_1(2-N)} \right)^{-(c_2N+c_3)} - c_4 \left(f + \frac{N}{5} \right) \right] \quad (8-1)$$

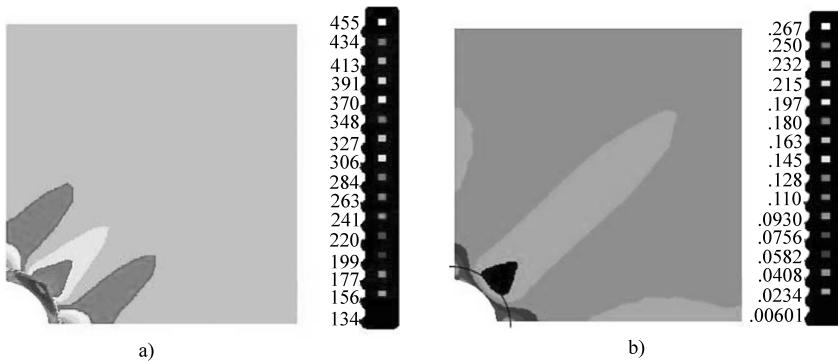


图8-2 总应变为3.8%时,在具有圆形刚性纤维($f=0.5$)和金属基体($E=100\text{GPa}$, $\varepsilon_0=0.1\%$, $\sigma_0=100\text{MPa}$, $N=0.2$)的嵌入元胞模型中的等效应力和等效塑性应变

a) 等效应力 b) 等效塑性应变

其中, σ_0 为基体屈服应力, N 为基体应变强化指数, f 为颗粒或纤维增强相的体积分数, 而 c_1, c_2, c_3, c_4 分别为增强体以不同方式在基体中排布时对应的常数。

随着纳米表面工程的发展, 纳米涂层/薄膜的作用显得越来越重要, 而有关纳米复合涂层/薄膜材料中低维纳米增强相如何稳定弥散存在于基体中, 或表面微纳米结构如何控制, 以使其微细观结构与宏微观性能相关联, 这方面的研究还鲜有报道^[11,12]。因此, 开展纳米复合材料界面结构研究、纳米复合实验基础上的热力学及动力学研究^[13], 发展复合力学模型、数学模型^[14]和计算机多尺度模拟^[15], 对更深层次认识、发展和丰富纳米复合材料的复合强化机理是非常重要的。本章主要介绍纳米材料设计、计算模拟与理论分析研究方法及成果, 旨在理解纳米材料微观结构优化控制理论基础, 从而达到纳米材料性能可控的目的。

8.2 纳米材料的设计与计算方法

随着纳米科技的发展, 很多纳米表面工程技术中的界面问题, 要求在纳米尺度和相应的时间尺度上考察原子水平的集体动力学行为。例如要求从微观结构上设计特定纳米表面工程技术所要求的固—固、固—液界面材料, 包括控制其摩擦磨损、腐蚀、优化润滑和动态接触过程等, 也已形成另一类前沿性的研究课题。完成这些课题还需要发展与之相应的理论和计算手段。新兴计算材料科学的一个重要任务, 就是进一步发展凝聚相界面有关动力学过程的理论计算方法。由于这种过程是原子水平上的、属于材料的纳米物理范畴, 因此既要以经典的连续介质物理作为基础, 又要在微观层次与连续介质层次的计算方法上加以衔接。即一方面连续理论须致力于发展包括某些微观过程的所谓细观力学; 另一方面, 从第一性原理的量子力学计算中提取出原子水平的参数, 并使之延伸到连续理论所用的本构模型中去。本节主要介绍基于上述发展方向的有关纳米材料设计及其相应的计算方法。

8.2.1 材料计算与设计的内涵、层次及主要方法

材料是由许多相互接近的原子排列而成, 排列可以是周期性的, 也可以是非周期性的。材料中离子和电子的数目均达到 $10^{24}/\text{cm}^3$ 的数量级, 这是一个复杂的多粒子系统, 虽然原则上可以通过量子力学对系统进行求解, 但由于过于复杂, 必须借助经验规律、采取合理的简化和近似才能用于实际材料的计算。材料设计中的计算主要是通过计算机模拟实现的, 计算机模拟对象遍及从材料研制到使用的全过程, 包括合成、结构、性能、制备和使用等。随着计算机技术的进步和人类对物质不同层次的结构及动态过程理解的深入, 可以用计算机精确模拟的对象及内容日益增多。纳米复合材料因集中纳米材料和基体材料两者的优势, 而成为未来新材料设计的首选对象。在纳米材料设计中, 主要关注纳米复合材料的功能设计、合成设计和这种特殊的复合体系的稳定性设计, 力求解决复合材料组

分的选择、复合时的混合与分散、复合工艺、复合材料的界面作用及复合材料物理稳定性等问题，最终获得优良性能、多功能的纳米复合新材料，同时丰富了纳米复合材料强化理论。

关于材料计算与设计 (Materials Computation and Design)，迄今在国际上还没有统一的流行术语或提法，最早的材料设计工作范围是在 1985 年由日本三岛良绩提出的。一般说来，从材料制备到材料性能、再到使用，都属于材料设计的工作范围，其中包括组成、结构和特性的微观设计在内，如图 8-3 所示^[16]。随着固体物理、量子化学、统计力学、计算机模拟技术以及以原子分子为起始物，并能在微观尺度上控制其结构的现代先进材料合成技术的发展，使得材料设计方法主要是在经验规律基础上进行归纳或从第一性原理出发进行计算演绎到不同尺度多种理论设计方法（如分子动力学方法、蒙特卡罗方法等）相互结合与补充。因此，完整的材料设计内涵，是指以计算机为手段，通过理论与计算对材料的固有性质、结构与组分、使用性能以及合成与加工进行综合研究的一门新学科方向，其目的在于使人们能主动地对材料进行结构与功能的优化与控制，以便按需要制备新材料。简而言之，所谓材料计算与设计就是通过理论计算与设计指导“订做”具有特定性能的新材料。材料设计在材料加工制备过程中起重要作用，尤其是以原子、分子为起始物采用化学和物理学方法进行材料合成，要求在微观尺度上控制其结构时，离不开理论的指导。不仅如此，研究者今天已处在应用理论和计算来“设计”材料的初期阶段，并且设计的内容贯穿在材料制备、性能表征预测及使用的各个环节，而其核心部分仍是在物理、化学原理基础上对材料性能－微观结构关系进行理论计算与分析。

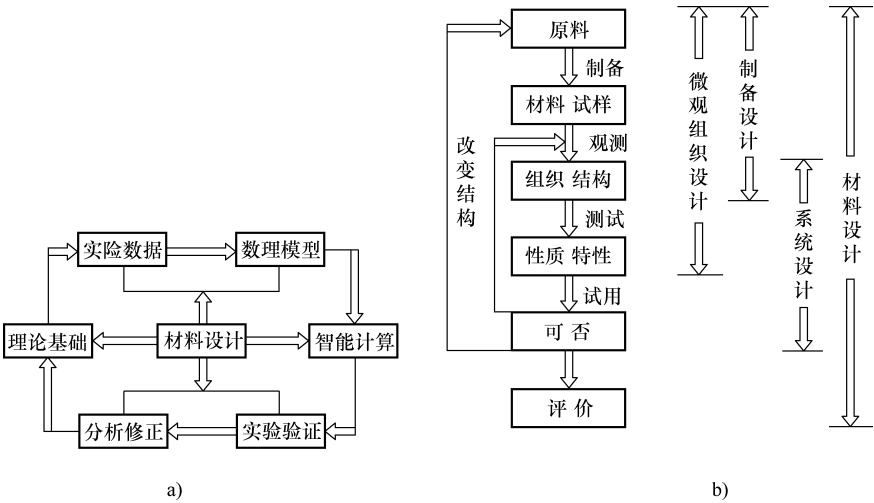


图 8-3 材料设计的相关工作图和研究范围

a) 相关工作图 b) 研究范围

从广义上说,材料设计可按研究对象的空间尺度不同而划分为三个层次:微观设计层次,空间尺度在约1nm量级,是原子、电子层次的设计;连续模型层次,典型尺度在约1 μ m量级,这时材料被看成连续介质,不考虑其中单个原子、分子的行为;工程设计层次,尺度对应于宏观材料,涉及大块材料的加工和使用性能的设计研究。这三个层次

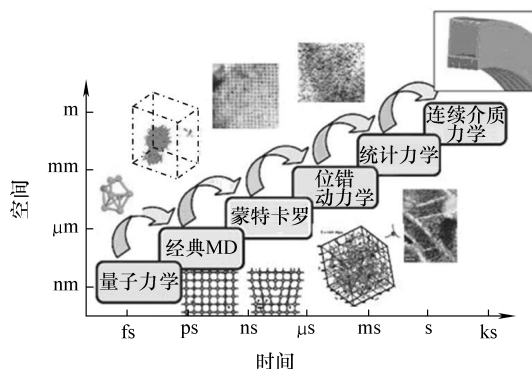


图 8-4 材料模型的层次划分与理论方法

的研究对象、理论方法和任务是不同的,有关理论方法、空间尺度及相应的时间尺度三者之间的对应关系如图8-4所示。从图8-4可以看到,在不同的时间/空间尺度范畴内所用理论方法是不同的,它们是从量子力学计算到分子动力学及蒙特卡罗模拟,然后是缺陷动力学、统计力学,再向连续介质力学方法过渡。但各种理论方法又是相互联系的,前一级时间/空间尺度范畴计算所输出的结果,可作为下一级(较大)时间/空间尺度范畴进行计算的输入。这里我们主要集中介绍材料的微观结构设计,内容稍微涉及同连续模型设计的衔接问题。

在对材料进行原子尺度的计算模拟时,就要对该类材料的电子结构进行第一性原理的计算,无论是用能带理论还是用量子化学方法,如果能将材料中粒子之间的相互作用势用适当的“有效势”来取代,既能省时省工,又能大体上反映出由相互作用势所决定的电子结构,以及由电子结构所决定的材料性质。基于“有效势”的这种原子尺度计算模拟技术还包括分子动力学方法、蒙特卡罗方法。分子动力学方法是计算量较大的模拟方法,它是对离散的时步来求解牛顿运动方程,因而在模拟中包括了动能,可以预测纳米尺度上的材料动力学特性,如薄膜生长、纳米晶体力学行为、材料表面及界面力学行为等。蒙特卡罗方法实际上是一种统计力学的计算技术,对结构引入某种随机变化,并根据能量判据加以取舍,这对于处理无序系统如薄膜沉积过程特别有利。

8.2.2 纳米材料不同层次的理论模型与计算方法

传统力学的分析和计算模型都是建立在连续介质的基础上的,无论我们研究的模型多小,都采用材料宏观上的本构模型。进行模拟分析时只需要选好能正确描述材料宏观行为的本构模型,处理好边界条件就可以了。然而,在纳米材料力学中,纳米材料的硬度、强度和延展性都发生了很大的变化^[17]。许多实验和数值模拟结果表明,尺度效应可能改变了材料的变形机制^[18,19],而材料变形机制又与其内部结构密切相关。随着微系统和纳米表面工程的发展,微构件的几何尺寸一般在微米级,而薄膜的厚度则往往是纳米级,它们在载荷的作用下,常常会表现出与宏观条件下所不同的特性,材料微观力学性能及其变形机理的研究已成

为研究热点。

由于计算机模拟不受材料的制备和测试技术限制,而且能够从微观研究材料的弹性变形到塑性变形的转变过程,因此在纳米材料力学行为的研究中得到了广泛应用。现行的以宏观力学为基准的连续介质力学模型,不能描述变形的原子机理,比如晶体中的位错成核,位错运动和滑移面等,难以完整准确地刻画材料的微观特性。在微纳观层次上的原子模拟理论主要依赖于量子力学、分子动力学(Molecular Dynamics,简称MD)、蒙特卡罗方法(Monte Carlo,简称MC)。尽管原子方法的数值模拟为微纳米力学的研究提供了一个非常有效且实用的方法,然而部分领域由于计算时所考虑的空间尺度及时间尺度相对较大,一些微尺度现象受制于计算机能力而无法获得。因此,将原子方法和连续介质方法相耦合的多尺度方法应运而生,它可以用连续介质理论来描述纳米材料的微观变形机理。

综上,纳米结构的尺度大于或远大于原子、分子尺度。所以,纳米结构从整体而言,是一个可以再分为不同层次的系统,从原子、分子层次,逐步进入介观层次。在不同的空间和时间尺度上所用的理论模型和方法不同;首先要建立和发展原子、电子水平上的理论模型与计算方法,提高从第一原理出发的计算能力,进而发展多种模拟计算方法。发展从连续体至纳米结构等不同尺寸大小或时间长短、甚至多领域耦合的多尺度整合的理论与计算方法,并通过对于微纳米材料特性的操控及最优化设计,预测从连续体至纳米结构的力学行为,对于开发出具有优良力学性能和先进功能的材料,发展纳米结构力学的相关理论,进而应用纳米强化理论解释纳米材料组成的连续体的宏观行为具有重要的指导意义。下面对以上几种方法进行简要介绍。

1. 第一性原理方法(First Principle)

第一性原理方法是在电子层次上研究材料的性能。所谓第一性原理^[20,21],即从最基本的物理规律出发,求解体系的薛定谔(Schrödinger)方程以获取材料性能方面的信息,从而理解材料中出现的一些现象,预测材料的性能。除原子构型外,它不需要任何其他经验参数,因此,第一性原理方法是一种真正意义上的预测。

材料的许多基本物理性质是由其电子结构决定的。要确定它们的电子结构,须采用基于第一性原理的计算方法。近年来,第一性原理在新材料的理论预测中起到了重要的作用。纳米结构材料由于存在尺度效应,其特殊力学行为将由量子力学而不是宏观的牛顿力学来决定,因此,可以基于量子力学原理,采用第一性原理方法计算纳米材料的电子结构。此外,还可以用第一性原理来计算晶体的原胞大小,误差仅为几个百分比;其他的几何结构行为,如杂质的位置、位错、缺陷的结构、晶粒界面及表面同样可以用第一性原理计算方法来计算^[22-24]。

第一性原理的出发点就是求解多粒子系统的量子力学薛定谔方程,这一系统的非相对论形式的哈密顿量可写成如下所示的形式,即

$$\hat{H} = \sum_p -\frac{\hbar^2}{2M_p} \nabla_p^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{p \neq q} \frac{z^2 e^2}{|R_p - R_q|} + \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{ze^2}{|r_i - R_q|} \quad (8-2)$$

式中, R_p 、 R_q 为原子核的基矢; r_i 、 r_j 为电子的基矢; M_p 、 m 分别为原子核和电子的质量。

式 (8-2) 中包括离子和电子的动能项, 也包括离子之间、电子之间和离子电子之间的相互作用项。这样复杂的多体系统, 必须采用合理的简化和近似才能处理。在实际求解该方程时采用两个简化: 一是玻恩 - 奥本海默 (Born - Oppenheimer) 绝热近似, 即考虑电子运动时原子核是处于它们的瞬时位置上, 而考虑原子核的运动时不考虑电子密度分布的变化, 将电子的量子行为与离子的经典行为视为相对独立; 第二个假设是利用哈特利 - 福克 (Hartree - Fock) 自洽场近似, 即不考虑电子之间的相互作用项, 将多电子的波函数看成每个电子波函数的连乘, 将多电子的薛定谔方程简化为单电子的有效势方程。根据以上假设, 原子核可以被当作经典粒子, 它们的位置可以作为参数出现在薛定谔方程电子部分的势中, 使得电子和原子核的运动分离开来, 从而可以对它们的行为分别进行研究。

基于第一性原理的计算方法发展较快。如密度泛函理论 (Density Function Theory, DFT)、准粒子近似 (GW) 方法等。现在应用最广泛的是密度泛函理论, 它使得复杂的 N 电子波函数 $\psi(x_1, \dots, x_N)$ 及其对应的薛定谔方程转化为简单的电子密度函数 $\rho(r)$ 以及对应的计算体系, 给出了将多电子问题简化成单电子问题的理论基础, 同时也成为分子和固体的电子结构及总能量计算的有力工具。

2. 分子动力学方法 (Molecular Dynamics)

分子动力学方法也称分子动态法, 是迄今为止应用最广泛的纳米力学计算方法, 它的基本原理如下^[25]。

对一个具有 N 个分子的体系, 其 Hamilton 量可以用广义坐标的形式表述如下, 即

$$q = (q_1, q_2, \dots, q_n) \quad (8-3)$$

$$p = (p_1, p_2, \dots, p_n) \quad (8-4)$$

$$H(q, p) = T(p) + V(q) \quad (8-5)$$

广义坐标 q 有多种形式如笛卡儿坐标, 而广义动量 p 在任何情况下都表示一组共轭动量。

此时动能部分 $T(p)$ 有如下形式, 即

$$T(p) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} (p_{i,x}^2 + p_{i,y}^2 + p_{i,z}^2) \quad (8-6)$$

势能部分 $V(q)$ 有如下形式, 即

$$V(q) = \sum_i v_{1(r_i)} + \sum_i \sum_{j>i} v_{2(r_i, r_{ij})} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} v_{3(r_i, r_{ij}, r_k)} + \cdots \quad (8-7)$$

当动能和势能都表达清楚后，就可以建立体系的运动方程

$$\begin{cases} p = -\frac{\partial H}{\partial q} \\ q = \frac{\partial H}{\partial p} \end{cases} \quad (8-8)$$

由此可计算出原子的运动行为。简言之，分子动力学方法（MD）是按该体系内部的内禀动力学规律来计算并确定位形的转变。它把多粒子体系抽象为多个相互作用的质点，建立一组分子的运动方程，通过直接对系统中的一个分子运动方程进行数值求解，得到每个时刻各个分子的坐标与动量，即在相空间的运动轨迹，再利用统计计算方法来确定多体系统的静态特性和动态特性及在相空间的运动轨迹，从而得到系统的宏观性质，其工作方框图如图 8-5 所示。

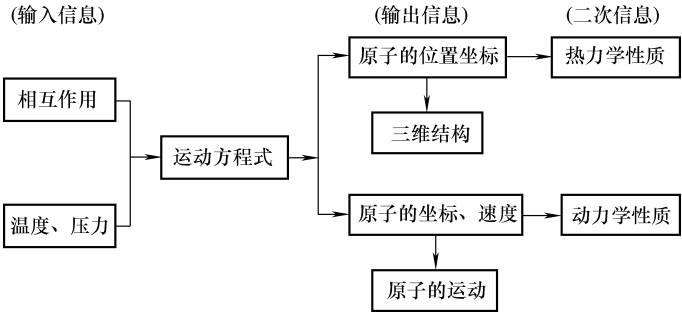


图 8-5 分子动力学方法工作方框图

分子动力学模拟的关键问题是原子间作用势的确定。由于要精确求解薛定谔方程非常困难，因此通常是通过实验拟合或半经验解法得到原子间作用势，然后求得系统能量。根据对原子间作用势不同的简化处理方法，衍生出不同的分子动力学分支如多体分子动力学、可变电荷分子动力学、紧束分子动力学、第一性原理分子动力学和混合分子动力学等，而现在应用较广泛的第一性原理分子动力学方法，不仅可以处理半导体问题和金属问题，还可以用于处理有机物和化学反应。但由于分子动力学模拟所有的原子行为，且时间步长为飞秒量级，对计算机性能要求很高。受计算条件限制，目前分子动力学只能解决纳秒时间尺度和纳米空间尺度以内的力学问题。

分子动力学计算机模拟作为研究复杂的凝聚态系统的有力工具，既能得到原子的运动轨迹，还能像做实验一样进行各种观察，特别是许多与原子有关的微观细节，在实际实验中无法获得，而在计算机模拟中可以方便地得到。这种优点使分子动力学在纳米材料科学中显得非常有吸引力。由于纳米材料的晶粒尺寸在纳米量级，使得运用分子动力学模拟纳米材料的性质成为可能。此外，由于分子动力学研究不受样品制备和测试技术的限制，因此，分子动力学模拟能够找出反映纳米晶体微观结构和力学性质之间的内禀本质，有助于人们对纳米材料的微观结

构与性能之间关系的理解。在纳米材料的分子动力学模拟中,不仅需要选择正确的势函数,而且要选择合适的晶粒数和晶粒尺寸,即所要模拟的总原子数。模拟纳米材料的总原子数一般在 10^4 个以上,考虑到计算量及结果的准确性,多数采用多体势函数。分子动力学计算机模拟已经成功地被用来模拟纳米纯金属(比如 Cu, Ni, Fe, Pa)、非金属(如 Si)、合金(如 Ni-Al)、陶瓷等,模拟金属间化合物情况比较少见。模拟的内容包括晶格畸变、晶粒生长、弹性模量、拉或压应力-应变关系、蠕变行为、高温变形行为、扩散、沉积、烧结、固结等,均取得了比较满意的结果。有关分子动力学模拟在纳米材料及纳米力学中的应用,可参见文献[26-28]。由此可见,分子动力学计算机模拟在纳米材料研究中的作用是相当重要的。随着对纳米材料微观结构和力学行为研究的深入,它的作用有望进一步拓宽。

3. 基于纳米材料微观结构的有限元法

在纳米水平,最主要的问题是连续模型是否有效。例如晶体塑性以位错运动为基础,然而在纳米晶体材料中每个晶粒的尺寸都非常小以至于传统的位错结构并不存在或者是用经典的方法并非有效。相比之下,分子动力学能直接地模拟原子,因而是非常有吸引力的,但其自身也有局限性。如分子动力学模拟的最初条件是系统处于平衡态,即没有瑕疵;原子之间的相互作用力用势函数来定义,而这些势函数是近似的;分子动力学模拟还与时间尺度有关,一般都是在假设很大应变率情况下进行的,而在实际上是不可能的;分子动力学能模拟的最大尺度是纳米晶体,因此不可能进行宏观实验。

有限元法是一种常规的数值解法,它是将连续介质采用物理上的离散与偏微分多项式插值来形成一个统一的数值化方程,非常方便计算机求解。该方法实质上是完成两个转变:从连续到离散和从解析到数值,因此可解决大多数力学问题、凝固模拟和晶体的塑性模拟等。有限元方法与细观力学和纳米材料科学相结合产生了有限元计算细观力学,它主要研究复合材料中组分材料间的相互作用力和定量描述细观结构与宏观性能间的关系。然而,由于有限元法是连续体的近似,它不能严格地包含单个晶格缺陷的真正动力学特性,而且在该尺度上大多数的微观结构演化现象是高度非线性的。为克服这一困难,且发挥有限元法允许对最大间距为几个数量级的晶体系统进行模拟的优点,通常采用带有固态变量的状态量方法,该方法对于完成宏观和介观尺度上的模拟是非常有效的^[29]。

基于微观结构的有限元模型是将先进的图像处理技术与有限元模型相结合,能够更加形象真实地反映复合材料内部颗粒的形貌和分布。该方法需要对复合材料进行特殊处理以成像,因此对实验设备和技术具有较高的要求。但是该方法能够真实反映复合材料内部颗粒分布的状态及形貌,因此能更加接近真实材料的情况。该方法建立的模型通常分为基于微观结构的二维和三维有限元模型。以二维有限元模型为例,该模型的主要思想是通过高分辨率实验设备所得的数字图像,导入软件中进行分割处理,转化为矢量图像,然后再导入有限元软件中进行网格剖分和有限元分析^[30-32],其主要分析过程如图 8-6 所示^[32]。

在细观尺度的复合材料微观结构有限元模拟中，通过几何建模严格区分出增强体颗粒和基体，因而在设定材料模型时需分别定义颗粒和基体。采用有限元分析软件进行模拟时，一般假设增强体颗粒为线弹性体和各向同性，基体材料为弹塑性材料。基体的应力 - 应变关系一般通过实验获得，应变率强化规律一般服从指数函数^[33-36]，即

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 + \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_{\text{ref}}} \right)^m \quad (8-9)$$

式中， σ_0 为准静态时的流动应力； $\dot{\varepsilon}$ 为应变速率； $\dot{\varepsilon}_{\text{ref}}$ 为参考应变速率； m 为应变速率敏感系数。

在建立了能够正确描述复合材料细观结构模型和材料模型基础上，就可依此来研究在外载荷作用下复合材料内部的场物理量。

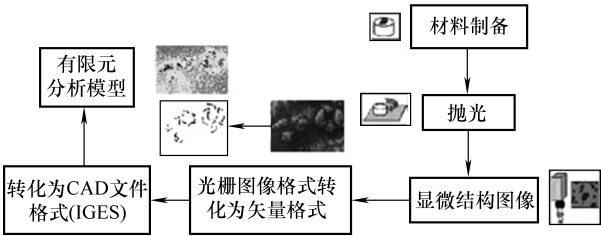


图 8-6 基于微观结构的二维数值模拟的流程

4. 分子蒙特卡罗方法 (Monte Carlo Method, 简称 MC)

分子动力学方法目前所能研究的原子数一般在几十个范围之内，但难以应用于原子团簇的计算研究。随着统计力学的发展，蒙特卡罗 (Monte Carlo) 方法和分子动力学方法成为主要的计算机实验方法。

Monte Carlo 方法也称为随机模拟或统计试验方法，是以概率论和数理统计学为基础，用电子计算机进行抽样模拟试验，并通过统计试验来实现目标统计参量的计算。蒙特卡罗方法的基本思路是求解数学、物理化学以及材料科学问题时，将它抽象为一个概率模型或随机过程，使得待求解等于随机事件出现的概率值或随机事件的数学期望值，其基本操作步骤如图 8-7 所示。

蒙特卡罗方法没有分子动力学中迭代的问题，也没有数值不稳定的情况，收敛性可以得到保证，即 $N \rightarrow \infty$ (N 为粒子数) 时，收敛到解，但是否收敛到解要由所取模型的正确性决定。蒙特卡罗方法的收敛速度与问题的维数无关，这是它的优点，蒙特卡罗方法的另一个优点是它的误差容易确定。而且，蒙特卡罗方法的计算量没有分子动力学那样大，所需机时少。

由于蒙特卡罗方法在计算机中易于实现，所以它不仅适于求解确定性的问题，而且更适合于求解随机性问题。例如，使用蒙特卡罗方法研究材料中的随机过程及现象，可以模拟纳米薄膜生长、扩散、缺陷行为、相变以及碰撞等过程。有关具体内容，可参见第 4 章。

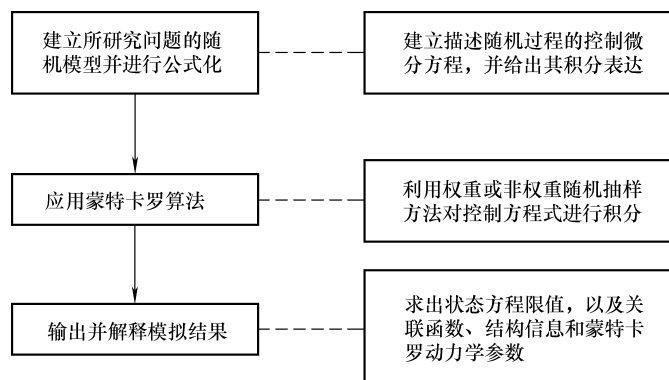


图 8-7 蒙特卡罗方法具体操作步骤

5. 多尺度计算方法

所谓多尺度计算方法是指从连续体到纳米粒子等不同尺寸大小或时间长短的理论与计算领域，涵盖的范围包括从宏观（Macroscale）、微观（Microscale）、介观（Mesoscale）到纳米层次（Nanoscale）力学，其应用对象可大到飞机系统或微系统组件而小至新型纳米组件。连续体计算将物质视为连续分布于空间，因此根据质量守恒、动量守恒、能量守恒方程式并加入必要的物理模式，发展出固体力学、流体力学、传热学及电磁学，再经由有限元法、边界元法、有限差分法等数值方法，发展出相当成熟的各种软件，广泛使用于科学研究及工业产品开发。纳米粒子计算将物质视为许多原子或较大的粒子相互作用的多质点动力系统，因此基于牛顿力学、粒子与粒子间的作用力、数值积分法以及统计力学，可仿真许多粒子的非线性运动行为及其呈现的物理性质。

一般地，许多连续体是由微纳米层次的材料组成，纳米材料特性最终将影响其组成的块状连续体材料的力学行为。因此，为了能控制该类材料的宏观特性，首先需要了解微纳米粒子本身的几何及材料特性，其次必须使用合适的跨尺度整合的计算方法。目前多尺度模拟中一个主要方法就是直接把一个完全由原子细节描述的区域嵌入到另一个用连续介质概念的有限元处理的区域中，即耦合方法。如准连续介质方法^[37,38]在模拟一个原子系统的时候，耦合了连续介质，即在固体变形时，将变形梯度变化比较小的区域考虑为小变形连续介质，采用有限元方法以“代表原子”（Representative Atoms）为特征进行粗化描述，而将缺陷密度较高、变形梯度变化较剧烈的区域用分子动力学来描述。这样既可以保证我们所关心的变形区域的准确性，又可以减少自由度，降低计算量，实现大尺寸试件的原子尺度模拟。根据连续区域和原子区域耦合方法的不同，出现了多种多尺度方法。除准连续介质方法（Quasi-Continuum Method, QC 方法）外，还包括长度耦合法（Couple of Length Scales Method, CLS）^[39]，有限元原子模型（Finite-Element and Atomistic Model, FEAt）^[40]，原子和离散位错耦合法（Coupled Atomistic and Discrete Dislocation, CADD）^[41]等。

8.3 纳米晶体材料微细观结构设计及其力学性能预测

材料设计的目的是设计出实用化的材料,但到目前为止,还找不到一个由微观参数到宏观性能的材料设计方法,所以如何发展新的材料设计方法成为先进材料设计发展的关键环节。对于纳米材料而言,由于组织层次上的材料设计还落后于电子-原子尺度和宏观尺度上的研究,而显微组织直接影响其宏观性能,因此有必要在纳米材料设计时考虑显微组织对宏观性能的作用,材料结构、性能的定量预测也将是主要的发展方向。此外,由于纳米材料设计涉及电子、原子、分子、晶体结构以及显微组织和宏观性能,所以必须依靠多学科知识,对各个层次进行深入细致的研究,最终真正实现纳米材料的可设计化。本节主要介绍纳米金属晶体材料显微组织及宏观性能定量预测。

8.3.1 纳米晶体材料微细观结构

纳米晶材料不仅具有高的强度和硬度,良好的塑性韧性,在声、光、电磁、热力学等特征方面也出现一些新的变化。不仅纳米材料的成分、形貌及物相结构对其性能有重要影响,纳米材料的晶体结构对材料的性能也有着重要的作用。因此,了解纳米晶体材料的晶体结构及其对性能的影响也是纳米材料设计的重要内容之一。

纳米晶体材料是由至少在一个方向上尺寸为几个纳米的结构单元(主要是晶体,包括晶粒和晶界等显微结构)所构成^[42],纳米晶体结构按照形态可分为各种维度的结构:①零维纳米晶体,即纳米尺寸超微粒子。②一维纳米晶体,即在一维方向上晶粒尺寸为纳米量级,如纳米厚度的薄膜或层片结构。③二维纳米晶体,即在二维方向上晶粒尺寸为纳米量级,如直径在纳米量级的线(或丝)状结构。④三维纳米晶体,指晶粒在三维方向均为纳米尺度。这里我们所指的纳米晶体材料包括纳米薄膜和三维纳米晶体。纳米晶材料是一种非平衡态的结构,常常通过诸如非晶晶化、强烈塑性形变、蒸发与溅射沉积以及沉淀反应方法等多种途径形成,其中存在大量的晶体缺陷和内部界面。纳米材料也可由非晶物质组成,由不同化学成分物相所组成的纳米晶材料,通常称为纳米复合材料。

由上所述,纳米晶体材料的结构特点是:具有纳米尺度结构单元、大量的界面或自由表面以及结构单元与大量界面单元之间存在的交互作用。在结构上,大多数纳米粒子呈现为理想单晶,也有呈现非晶态或亚稳态的纳米粒子。纳米晶体材料的结构上除了存在两种结构单元,即晶体单元和界面单元外,还包括材料内部的各种晶格缺陷。晶体单元由所有晶粒中的原子组成,这些原子严格地位于晶格位置;界面单元由处于各晶粒之间的界面原子组成,这些原子由超微粒子的表面原子转化而来。纳米晶体微结构基本上由三部分组成:一是具有不同取向的晶粒组成的“晶相成分”;二是结构各不相同的晶界和自由表面构成的“界面网络”,其中大量的原子处于晶粒之间的界面上,其界面结构现在通常被认为并不

是具有单一的同样的结构，而是多种多样的，纳米材料中的界面存在一个结构上的分布，即从短程有序到界面无序状态；三是晶粒间空隙组成的空隙缺陷网络，纳米晶体材料中的缺陷（实际晶体结构和理想的点阵结构发生偏差的区域）通常包括点缺陷、线缺陷（如位错）等。大量晶界组成的“界面网络”包括内界面和自由表面以及大量的“空隙”，是纳米固体材料的一个重要特征。图 8-8 给出了纳米晶体材料的二维原子排列结构示意图^[43]。

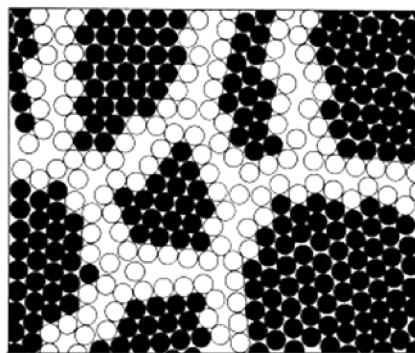


图 8-8 纳米晶体材料的二维原子排列结构示意图

注：黑圈表示晶粒内常规晶格位置上的原子，白圈表示晶界（固体—固体和固体—气体界面）上的原子，没有考虑原子间化学上的差别

纳米晶体微结构不同于常规物质，当材料成为纳米级材料后，材料的表面、界面及晶粒的内部结构都发生了根本性变化，并出现了纳米晶固体的界面效应。所谓纳米晶固体的界面效应，是指由于纳米固体的界面与通常晶粒材料有很大的不同，界面组元的增加使纳米固体中的界面自由能大大增加，界面的离子状态、电子运动传递等与结构有关的性能（力学、热学、电学、磁学等）发生了相当大的变化。纳米微粒及纳米晶体材料具有许多独特的性质正是由其界面微观结构决定的。当然，不同的纳米晶体材料其界面微观结构的影响因素不同，如与纳米材料的种类、粒子尺寸、纳米晶体的分布形态有关，也与纳米粒子的制备方法、制备动力学过程等因素有关。

8.3.2 纳米晶体材料微结构对力学性能的影响

纳米晶体材料由于晶粒极细，大量的原子处于晶粒之间的界面上，界面成为一种不可忽略的结构组元，纳米晶体材料这种独特的微结构对其力学性质有重大的影响，因此，可以预期纳米晶体材料的力学性质比起常规的大块晶体有许多特点。根据早期美国 Coch 等人对纳米材料的力学性能研究结果，可总结出如下的纳米材料特殊力学性能：纳米晶固体材料的弹性模量较常规晶粒材料的弹性模量降低了 30% ~ 50%；纳米纯金属的硬度或强度是大晶粒（ $>1\mu\text{m}$ ）金属硬度或强度的 2 ~ 7 倍；在多数情况下纳米金属材料的强度、硬度等力学性能满足 Hall - Petch 关系，但也可具有负的（或反）Hall - Petch 关系，即随着晶粒尺寸的减小，材料的强度降低，这与纳米固体材料的界面物理、界面结构等问题有关。而且，纳米材料的特殊构成及大的体积百分数的界面，使它的塑性、冲击韧性和断裂韧性与常规材料相比有很大的改善，这对获得高性能陶瓷材料特别重要，一般的陶瓷材料在低温下常常表现为脆性，但纳米材料在低温下则显示出良好的塑性。纳米晶体材料从理论上进行分析应该有比常规材料高的断裂韧性，这是因为纳米结构材料中的界面的各向同性以及在界面附近很难有位错塞积发生，这就大

大减少了应力集中,使微裂纹的出现与扩展的概率大大降低。此外,纳米晶体材料的特殊构成以及大的体积百分数的界面,使它还表现出有限提高的韧度、延展性及增强的扩散性等性能,这对于获得高性能陶瓷材料特别重要。这里需要指出的是,早期的研究由于实验样品的密度低、实验方法的限制及缺乏大样品的数据等,其研究结果具有许多不确定性,如认为纳米材料的弹性模量降低了 30% ~ 50% 的结论不能成立,理由是早期制备的样品具有高的孔隙度和低的密度及制样过程中所产生的缺陷,从而造成弹性模量的不正常降低^[44]。许多力学模拟和计算结果也证实,弹性模量随孔隙率的提高而降低。由于纳米材料中存在着大量的晶界,而晶界的原子结构和排列不同于晶粒内部,且原子间间距较大,因此,纳米晶的弹性模量要受晶粒大小的影响。通常,当晶粒小于 10nm 时,弹性模量明显下降,只有当晶粒小于 5nm 时,弹性模量才大幅度下降;此外,纳米晶陶瓷或金属间化合物在室温附近具有塑性,或者是超塑性还缺乏足够的实验依据;Hall - Petch 关系的应用应具有尺寸限制(15 ~ 20nm)等。因此,人们对纳米材料力学性能的认识还有待于更多的科学研究和发现。目前,对纳米晶体材料力学性质的研究,主要集中在依赖纳米固体微结构的力学响应和基本的强化机制等方面。

Hall - Petch 关系是建立在位错塞积理论基础上,经过大量实验证实,总结出来的多晶材料的屈服应力(或硬度)与晶粒尺寸的关系,即

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (8-10)$$

式中, σ_y 为 0.2% 时的屈服应力; σ_0 是移动单个位错所需的克服点阵的摩擦力; k 是常数; d 是平均晶粒尺寸。

如果用硬度来表示,则上述关系式可写为: $H = H_0 + kd^{-1/2}$ 。这一普适的经验规律,对各种粗晶材料都是适用的, k 值为正数,即随晶粒尺寸的减小,屈服强度或硬度都是增加的。

多种纳米材料的硬度和晶粒尺寸的关系归纳起来有三种不同的规律:①正 Hall - Petch 关系 ($k > 0$)。对于用机械合金化制备的纳米 Fe 与 Ni,蒸发凝聚、原位加压纳米 TiO₂ 等试样,进行维氏硬度试验,结果表明,它们均服从 Hall - Petch 关系,与常规试样遵守同样规律,分别如图 8-9^[45] 和图 8-10 所示^[46]。②反 Hall - Petch 关系 ($k < 0$)。这种关系常出现在纳米材料中,而在多晶材料中从未出现过。在这种关系中材料的硬度随着纳米晶粒的减小而下降。如用蒸发凝聚原位加压制成的纳米 Pd 晶体以及非晶晶化法制备的 Ni - P 纳米晶的硬度,遵循反 Hall - Petch 关系。③正反混合 Hall - Petch 关系。多种纳米材料的晶粒直径与硬度的关系存在一个临界晶粒尺寸 d_c 。当晶粒尺寸大于 d_c ,呈正 Hall - Petch 关系,当晶粒尺寸小于 d_c ,呈反 Hall - Petch 关系。图 8-9 和图 8-10 中纳米 Cu 和 Ni - P 均服从这种关系。

对纳米晶材料的上述现象的解释已经不能用位错理论,它与常规多晶材料之间的差别关键在于界面占有相当大的体积分数,对于只有几个纳米的小晶粒,由于其尺度与常规粗晶内部位错塞积中相邻位错间距相差不多,加之这样小尺寸的

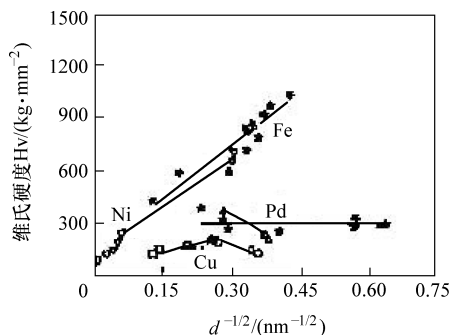


图 8-9 纳米晶体材料 Fe, Pd, Cu, Ni 的维氏硬度与 $d^{-1/2}$ 的关系

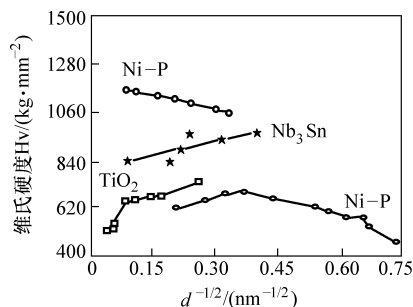


图 8-10 纳米晶体材料 Nb₃Sn, TiO₂ 和 Ni-P 的维氏硬度与 $d^{-1/2}$ 的关系

晶粒即使有位错源也很难开动，不会有大量位错增殖问题，因此，位错塞积不可能在纳米小颗粒中出现，这样用位错塞积理论来解释纳米晶体材料所出现的这些新现象是不合适的。

目前对于纳米结构材料的反 Hall-Petch 关系可以从以下几个方面理解：

- ① 纳米晶体材料中很高的界面百分数使其存在大体积百分数的三叉晶界，即三个或三个以上相邻的晶粒之间形成的交叉“线”（图 8-11）。随着纳米晶粒直径的减少，三叉晶界数量增殖比界面体积百分数的增殖要快得多。如当晶粒尺寸由 100nm 减小到 2nm 时，三叉晶界体积增殖比界面增殖高约两个数量级，如图 8-12^[47]所示。随纳米晶粒减小而伴随产生的大量三叉晶界会对材料性质产生重要的影响。研究表明：三叉晶界处的原子扩散快，活动性好，而这种旋错性质的三叉晶界的运动将会导致界面区的软化，对纳米晶体材料来说，这种软化现象就使得纳米晶体材料整体的延展性增加，用这样的分析很容易解释纳米晶体材料具有的反 Hall-Petch 关系，以及 k 值的变化。
- ② 界面的作用。随纳米晶粒直径的减少，高密度的晶界导致晶粒取向混乱，界面能量升高。对于蒸发凝聚原位加压法获得的试样，考虑这个因素尤为重要，这时界面原子活动性增大，这就增加了纳米晶体材料的软化现象。
- ③ 对于临界尺寸，Gleiter 等^[48]认为：在一个给定温度下纳米材料存在一个临界尺寸，低于这个尺寸，界面黏滞性增强，引起材料的软化；高于临界尺寸，材料硬化。他们把这个临界尺寸称为“等黏合晶粒尺寸”（Equicohesive Grain Size）。上述看法目前还不够成熟和系统，基于传统位错、层错强化理论，发展出了更多的诸如位错堆积破坏、晶界滑移、晶界位错发射与湮没、晶粒合并以及孪晶变形等强化机制，但这些变形机制均还没有取得一致的结论^[49]。对纳米材料的实验研究大多局限于对它的弹性模量、硬度的测量，以及蠕变测试^[50]，更成熟和系统的理论发展尚需做大量的实验工作加以验证。

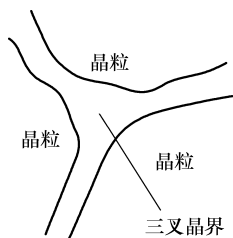


图 8-11 三叉晶界示意图

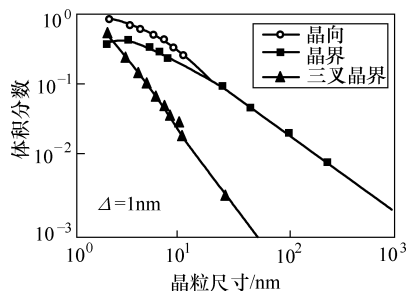


图 8-12 晶粒尺寸对三叉晶界、晶界等的影响

8.3.3 纳米材料微结构设计及其变化动力学模拟

1. 纳米材料微结构设计

在传统块状材料中，细化晶粒尺寸可以提高硬度，这一点对于薄膜或涂层也是同样的。随着晶粒尺寸的减小，位错的繁殖和活性受到限制，根据 Hall - Petch 关系^[51,52]，材料硬度随着晶粒尺寸的减小而增加。当晶粒尺寸下降到几十纳米时，这种效应尤其显著。但当晶粒尺寸小于 10nm 时，决定着传统材料硬度的位错运动对于纳米材料的硬度有着较小的影响。注：当晶粒尺寸大于优化值时，随着晶粒尺寸的增加，硬度增加（Hall - Petch 关系）。当晶粒尺寸小于优化值时，随着晶粒尺寸的减小，硬度减小（反 Hall - Petch 关系）^[54]。

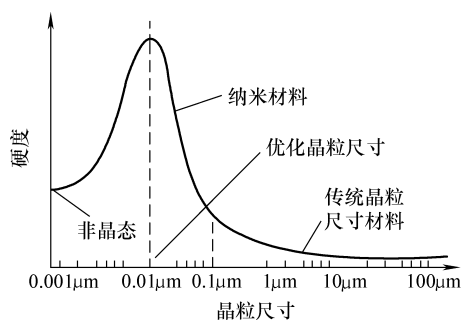


图 8-13 材料硬度随晶粒尺寸的变化

在这种小尺度条件下，由于晶界滑移^[53]，晶粒尺寸的进一步减小将引起硬度的降低（图 8-13）。由晶界滑移引起的软化主要归因于晶界上存在的大量缺陷，这些缺陷允许原子和空位在应力作用下发生快速地扩散^[54,55]。同样，硬度的进一步增加需要抑制晶界滑移，而晶界滑移的抑制可以通过设计合适的微观组织，如通过增加晶界强度和晶界微结构复杂性来实现^[56]。一般认为多相组织结构具有高内聚强度界面，这是因为不同晶相常表现出不同的滑移体系，且提供复杂的晶界以调节共格应变，从而阻止了空隙或裂纹的形成^[57]。大量的硬质材料可用于纳米复合涂层微观组织设计中，图 8-14 显示了潜在的硬质涂层材料。

除了硬度之外，优良的力学性能还包括高韧性。纳米复合薄膜高韧性的获得可以通过纳米尺度晶粒结构以及纳米尺度裂纹的变形、扩展及终止获得^[59]。Vepřek 提出了一种高韧性新型超硬陶瓷/陶瓷纳米复合涂层的设计思想^[60-62]。在这种设计思想中，为了避免晶界滑移，常使用多相结构获得复杂的界面微结构，且为了获得强结合界面常使用具有强烈形成二元化合物倾向的三元或四元体

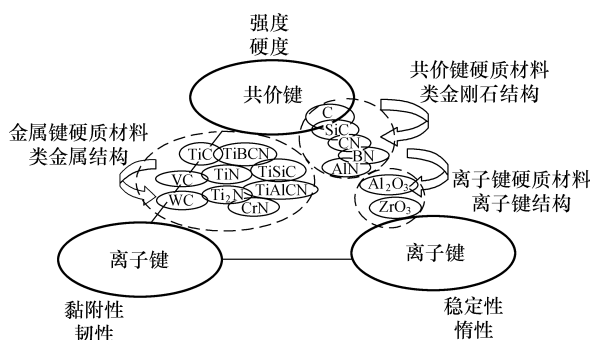


图 8-14 化学键三角形中的硬质纳米复合涂层材料及其性能随着化学键的变化

注：这些材料包括——具有高强度和高温强度的共价键结合材料，具有优良结合强度和韧性的金属键结合材料，以及具有良好稳定性和化学惰性的离子键结合材料。^[58]

系^[53]。晶粒尺寸常被控制在 3~4nm，而晶粒之间的距离常保持在小于 1nm。基于这种设计思想，Vepřek 与其合作研究者们采用等离子体化学气相沉积法制备了纳米结构 TiN/非晶态 Si₃N₄/非晶态和纳米结构 TiSi₂ 纳米复合材料（nc - TiN/a - Si₃N₄/a - &nc - TiSi₂）^[63]，纳米结构 TiN/非晶态 Si₃N₄（nc - TiN/a - Si₃N₄）^[64]，纳米结构 W₂N/非晶态 Si₃N₄（nc - W₂N/a - Si₃N₄）^[65]，纳米结构 VN/非晶态 Si₃N₄（nc - VN/a - Si₃N₄）^[66]，纳米结构 TiN/非晶态 BN（nc - TiN/a - BN）^[67] 以及纳米结构 TiN/非晶态 BN/非晶态 TiB₂（nc - TiN/a - BN/a - TiB₂）^[68] 超硬纳米复合涂层。在 nc - TiN/a - Si₃N₄/a - TiSi₂ 和 nc - TiN/a - Si₃N₄/nc - TiSi₂ 纳米复合涂层体系中，TiN 纳米晶体嵌入到处于晶界的非晶 Si₃N₄ 中，非晶 TiSi₂ 和微晶 TiSi₂ 也处于晶界中（图 8-15）。具有这样微结构的复合涂层体系具有极高的硬度，维氏硬度超过 100GPa^[63]。此外，压痕试验中没有出现微裂纹，表明该涂层具有良好的韧性。这是因为纳米尺度的晶体中，裂纹尖端不存在较大的应力集中，而在裂纹尖端的应力集中系数可通过下式估计^[69]，即

$$\frac{\sigma_{\text{tip}}}{\sigma_{\text{applied}}} = 1 + 2 \sqrt{\frac{c/2}{r}} \quad (8-11)$$

式中， c 是裂纹长度； r 为裂纹尖端半径。

对于 $c/2 = 1 \sim 2\text{nm}$ 和 $r = 0.2 \sim 0.3\text{nm}$ （1 个原子的键长），根据公式 8-11 计算的应力集中系数很小，其值只有 4~6，而在传统的微观结构中，应力集中系数可达 30~100^[63]。在纳米复合材料结构中，由于尺度为 3~6nm 的微晶中没有位错，裂纹扩展也受到强烈地抑制。在这种情况下，裂纹扩展只能沿着晶界进行。当裂纹尺寸接近微晶的大小时，裂纹或发生弯曲或产生分支。在此之后，只有外加应力垂直于弯曲平面或分支裂纹的应力分量才可能导致裂纹的进一步扩展。因此，使裂纹扩展的应力减小，裂纹扩展速率降低。在 Vepřek 的纳米复合材料微观结构设计中，两种互不相溶的氮化物（nc - TiN 和 a - Si₃N）用于提高

热稳定性^[70,71],但这可能会降低晶粒和晶界之间的界面黏结强度^[72]。当裂纹尖端的局部拉应力足够高时,就会导致不稳定的裂纹扩展^[73]。

为了获得超硬纳米涂层,通常避免发生强烈的塑性变形、位错运动和晶界滑移,从而可能使延展性降低。为了改善纳米复合涂层的韧性,越来越多的研究者认为,一定程度的晶界滑移是必要的。通常情况下,要克服陶瓷块体材料的脆性,一般需要加入另外一种延性相以改善复合材料的韧性^[74-76]。近年来,通过添加纳米尺度的金属微粒^[77,78],这些陶瓷复合材料的微观结构得到了进一步的细化,这种情况也同样适用于薄膜和涂层材料。Musil 及其合作者在金属 Cu^[79,80], Ni^[81-83] 和 Y^[84] 中嵌入氮化物陶瓷晶体,在这些涂层中的陶瓷相晶粒尺寸通常被控制在小于 10nm 的范围,且晶界体积远远大于硬质相体积^[85],这些涂层体系的硬度可在 35~60GPa 之间变化。金属基体的存在,

可以使裂纹尖端钝化,并通过自身的塑性变形改善韧性。但在这样的复合结构设计中,金属晶界的厚度不能太薄:因为在纳米尺度颗粒的情况下,位错运动受到限制^[86],因而非常薄的晶界导致增韧机制失效。一旦出现这种情况,陶瓷/金属纳米复合材料与陶瓷/陶瓷纳米复合材料的力学响应将非常相似,而这有悖于添加纳米尺度的软金属微粒改善韧性的目的。另一种提高韧性的方法是允许晶界滑移,以释放累积的应变。Voevodin 等^[86,87] 在无定形碳(a-C)基体中嵌入 10~20nm 的硬质碳化物晶粒,该量级的晶粒能够限制初始裂纹尺寸且能形成大量的晶界^[88]。非晶边界的厚度应保持在 2~10nm 之间,这样既可以防止相邻晶粒原子面的相互作用,并促进晶界滑移,又可以限制直裂纹路径的形成。作为结果,nc-TiC/a-C 和 nc-WC/a-C 纳米复合薄膜以较少的硬度损失获得了较高的“抗剥离韧性”^[89],其值为纳米晶硬质合金的 4~5 倍。

如上所述,纳米材料的结构一般是由晶粒、非晶和准晶等颗粒主元和界面主元构成的,对其结构分析主要是描述纳米晶相结构、界面结构及其缺陷种类和数量等^[90]。目前常通过以下途径实现:利用欧几里得几何体视学,可以获得材料规则状态的微观结构、平均颗粒直径及其分布状态的统计信息^[91];而对于不规则的几何特征组元,如晶界、位错等,则需采用分形几何来描述,并结合计算机图形学显示纳米材料的微观结构特征。分布函数理论是从统计的角度描述材料结构的理论,限于计算数学的水平,只有描述双粒子位形的径向分布函数理论应用比较广泛^[92]。对分析技术是用原子对成键关系及其周围共有原子间的成键关系描述材料结构的一种方法,常采用四个参数(ijmn)键对描述原子局域

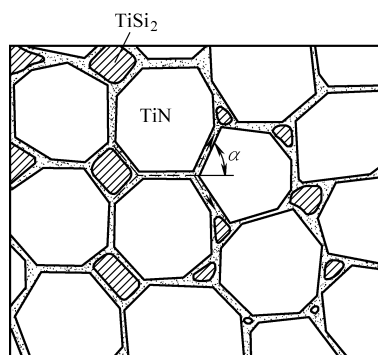


图 8-15 nc-TiN/a-Si₃N₄/a- 及 nc-TiSi₂ 纳米复合结构示意图

注: TiN 纳米晶体嵌入在处于晶界的非晶氮化硅中,非晶 TiSi₂ 和微晶 TiSi₂ 也处于晶界中。TiN 晶粒尺寸约为 3~4nm, TiN 晶粒间距小于 1nm^[63]。

结构^[93]。

纳米材料的计算机模拟基于原子论模型,把纳米材料看作许多单个原子的聚集体,并且每个原子都作为独立的研究单元,然后应用经典力学或统计力学描述单个原子的规律,利用固体理论预测纳米材料的结构和性能。目前常采用的有分子动力学方法和蒙特卡罗及多尺度计算设计等方法。其中,基于宏观、细观、微观力学的多尺度计算设计方法,能够定量描述纳米复合材料细观结构对宏观性能的影响,为控制复合材料中界面条件、增强相的几何参量及其分布提供可靠依据^[94]。但是,有关该方法的研究仍需进一步完善,如细观力学还不能解决复合损伤强度相关的协同效应,非比例加载响应和有棱角增强相的细观结构等问题。

2. 纳米材料微结构变化动力学模拟

针对纳米材料的结晶动力学过程,这里主要介绍纳米材料从非晶态到晶态的整个晶化过程中晶粒从成核到长大各个生长阶段的微结构变化的动力学,以及一种纳米晶体材料微结构定量计算模型,根据该模型可以计算出各生长阶段晶粒尺寸和纳米材料的晶粒密度^[95]。

在材料从非晶态到晶态的转变的过程中,认为晶粒从临界核形成到长大成完整的纳米颗粒分为3步:第一步,晶粒生长主要由晶核界面控制。第二步,当晶粒达到半径 R_T 以后,晶粒生长主要由溶质扩散控制。但此时晶粒之间还未接触而发生交叠,称为溶质扩散的硬冲击过程。第三步,晶粒继续长大,当晶粒相互接触后,此时界面溶质浓度降低,溶质扩散过程由硬冲击变为软冲击过程。因此,当临界核形成后,晶粒生长首先主要由晶核界面控制,溶质在临界核的界面上自由堆积,直到界面溶质达到 C^* ,在此阶段,晶粒半径随时间的变化可由公式(8-12)表示

$$r_1 = r^* + u(T)(t_1 - \tau) \quad r \leq R_T \quad (8-12)$$

式中, τ 是临界核形成的时间; $u(T)$ 是界面控制的生长速率; r^* 是临界核半径; t_1 为晶粒半径生长为 R_T 时对应的时间。

当晶粒半径达到 R_T 以后,晶粒生长主要由扩散控制,此时半径的变化由公式(8-13)给出,即

$$\frac{dr}{dt} = D(T) \frac{C^* - C_0}{C^* - C_{xt}} \cdot \frac{1}{r} \quad (8-13)$$

式中, $D(T)$ 是阿列纽斯型慢扩散温度依赖扩散系数; C_{xt} 是晶粒内的溶质浓度; C^* 是晶界的溶质浓度; C_0 是晶粒外远距离处非晶态的溶质浓度。

如果定义有效扩散系数 $D_0(T)$ 为

$$D_0(T) = 2D(T) \frac{C^* - C_0}{C^* - C_{xt}} \quad (8-14)$$

可以得到此时晶粒半径随时间变化公式

$$r_2 = \sqrt{R_T^2 + D_0(T)(t_2 - t_1)}, r > R_T \quad (8-15)$$

晶粒半径继续长大到晶粒之间相互接触以后,在晶粒边界,溶质浓度梯度下

降, 此时溶质的扩散由硬冲击变为软冲击, 软冲击的结果将导致晶粒外远距离处溶质浓度 C_0 的增加, 此时 C^* 将换成随时间变化的 $C(t)$ 。

$$\gamma X(t) C_{xt} + (1 - \gamma X(t)) C(t) = C_0 \quad (8-16)$$

式中, $X(t)$ 是非晶态到晶态的体积转换分数; γ 是最大体积转换分数。

$$C(t) = \frac{C_0 - \gamma X(t) C_{xt}}{1 - \gamma X(t)} \quad (8-17)$$

此时

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D_0(t)}{2r} \varphi(X(t)) \quad (8-18)$$

式 (8-18) 中

$$\varphi(X(t)) = \left(1 - \frac{C^* - C_{xt}}{C^* - C_0} \gamma X(t)\right) \frac{1}{1 - \gamma X(t)} \quad (8-19)$$

因此, 最后的晶粒半径应为

$$r_3 = \sqrt{r_2^2 + \int_{t_2}^{t_1} D_0(t) \varphi(X(t)) dt} \quad (8-20)$$

对软冲击过程, 晶粒生长与体积转换分数有关, 随着结晶过程的进行, 逐渐变慢。由 JMAK 的晶体结晶动力学公式, 我们得到下式

$$X(T, t) = 1 - \exp(-X_{\text{ext}}(T, t)) \quad (8-21)$$

其中

$$X_{\text{ext}}(T, t) = \int_0^t I(T, t) V(T, t, \tau) d\tau \quad (8-22)$$

$V(T, t, \tau)$ 是 τ 时刻形成的临界核在 t 时刻的体积, 因此由式 (8-20)、(8-21) 知, 根据晶粒半径可以求出转换分数 $X(T, t)$, 对一定的热处理温度 T , 我们可以得到晶粒密度的计算公式为

$$N_v = \gamma \int_0^t I(T) [1 - X(t')] dt' \quad (8-23)$$

因此, 从经典理论得到的实验数据估算的随时间变化动力学参数 $u(t)$, $D(T)$, $I(T)$, 我们就可以对不同热处理情况下的晶粒尺寸和晶粒密度进行计算。

通过对纳米材料微结构设计及其结晶动力学过程的研究, 不仅可以模拟纳米材料微观组织形貌, 还可以分析晶粒从成核到长大的整个微结构变化过程, 提出一种晶粒生长各阶段的定量计算模型, 根据该模型, 可以对纳米材料的晶粒尺寸和密度进行模拟计算, 进而对纳米晶体材料力学性能进行预测和控制。

8.3.4 纳米晶体材料力学性能模拟预测

随着计算机模拟技术的发展和人们对微纳尺度力学认识的深化, 纳米结构材料力学性能计算机模拟研究已涉及力学性能的各个方面, 如纳米材料的弹性模量、拉伸行为、超塑性等性能, 此方面的研究是计算机模拟技术应用比较活跃的领域, 计算机模拟、实验和理论研究均证实纳米材料的力学性能偏离经典力学规律。

对纳米材料结构和性能的计算机模拟一般由两部分组成：即材料自身的模型化和对实验观察到的物理性质及有代表性的特征进行模拟计算。材料自身的模型结构要受两个因素制约，即结构应尽量接近实验观察到的形态和受到计算机内存与计算时间的限制。对纳米材料的结构和性能的计算机模拟的计算模型包括连续体模型和原子级模型。连续体模型就是把材料看作连续的介质，采用的方法大多是基于纳米材料微观结构的有限元方法，它的研究对象是有限小的单元。原子级模型是把材料看作由许多单个原子的聚集体，所采用的原子级模拟方法有分子动力学方法、蒙特卡罗方法和晶格动力学方法，而它的研究对象则是单个原子。纳米材料的各个宏观量则由所有原子的统计量给出。

纳米材料细观力学的研究常常采用分子动力学方法、基于微观结构的有限元方法以及针对复杂问题时基于各种模拟方法优点混合而成的方法^[27,96-100]。邱玉贤等^[101]采用分子动力学模拟研究了纳米 Fe，其弹性模量减少了 30% 或更小，随着晶粒尺寸的减小，纳米晶体的弹性模量明显地降低。Zhao 等^[102]与胡慧芳等^[103]采用紧束模型分别模拟研究了纳米 Ni，Ag 的弹性模量也发现有所下降，模拟结果和实验结果是一致的。Cao 等^[104]及梁海戈等^[105]分别利用分子动力学和嵌入原子势模拟纳米 Cu 在拉伸时的位错移动过程和形变过程，不同边界约束对铜单晶的内部原子运动和整体力学行为有明显影响，纳米铜线、纳米铜薄膜良好的延性主要来源于位错运动，纳米铜块体的破坏源于内部孔洞的发展。Schjøtz^[106]采用分子动力学模拟纳米 Cu 拉伸过程，发现随着晶粒尺寸的减小，屈服应力降低，即应力与晶粒尺寸呈现负的 Hall - Petch 关系。Zhao^[102]模拟研究了纳米 Ni 的塑性变形，发现在低温下拉伸应力达到 5GPa 时，纳米 Ni 样品产生 400% 的超塑性变形而没有断裂，是传统粗晶的 8 倍，纳米 Ni 具有优良的超塑性，且模拟结果与实验数据相当吻合。Froseth 等^[107]用分子动力学方法描述了纳米铝晶界处单个不全位错的发射。使用 Hirth 和 Lothe 方程^[108]，他们计算了沿^[110]晶向螺形位错的不全位错间隔，即

$$s = \frac{(2 - 3\nu)Gb_1^2}{8\pi(1 - \nu)(\gamma - \frac{\tau b}{2})} \quad (8-24)$$

式中， b_1 是不全位错的 Burgers 向量； γ 为剪切应变； b 为全位错的 Burgers 向量； G 为剪切模量； ν 为泊松比； τ 为外加剪切应力。

可以看到位错间距与施加的应力有关。对于刃型位错，位错间距与应力无关

$$s = \frac{(2 + \nu)Gb_1^2}{8\pi(1 - \nu)\gamma} \quad (8-25)$$

对于螺型位错，当

$$\tau = \frac{2\gamma}{b_1} \quad (8-26)$$

位错间距趋向无穷大。图 8-16 是 Froseth 等人对纳米铝进行 MD 模拟的结果^[107]。已知铝的堆垛层错能约为 150mJ/m²，临界应力约为 1.7GPa。所施加的

应力为 1.6 GPa, 且铝的晶粒大小为 12 nm。在图 8-16a 中一个不全位错已经从晶粒的左下角发射出来。第二个不全位错在图 8-16b 中发射并且深色的原子代表有缺陷的区域。在图 8-16c 中, 这些不全位错穿过了晶粒, 且最终被上晶粒边界吸收, 如图 8-16d ~ 8-16f 所示。Froseth 等人还讨论了不全位错的间距及其沿位错线的不均匀分布特性。

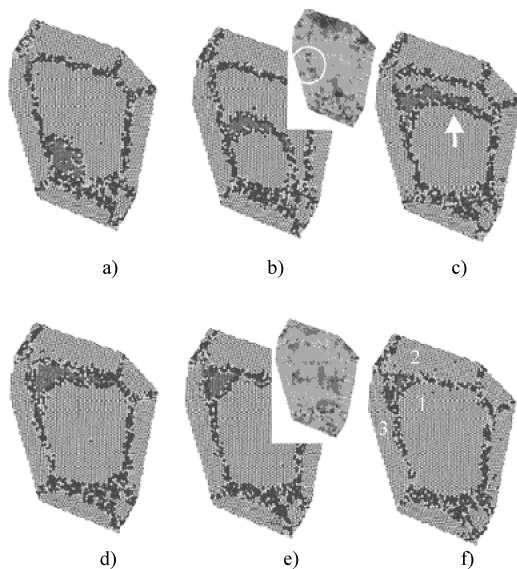


图 8-16 不全位错形成及其扩展的 MD 顺序显示其中移动的位错重新构成了完整的晶格点阵, 红色原子处于位错之间

- a) 从晶粒左下角发射出来的不全位错 b) 在缺陷处发射出来的另一个不全位错
c) ~ f) 穿过晶粒且最终被上晶粒边界吸收的不全位错

此外, Prabu 等^[32]使用基于微观结构的二维有限元分析方法, 研究了不同 SiC 颗粒分布增强 Al 基复合材料的应力—应变行为及失效机理, 计算了该复合材料的宏观响应和局部应力/应变场, 并与颗粒随机均匀分布复合材料进行了比较。结果表明, 聚集态颗粒增强复合材料更容易发生界面脱粘和颗粒断裂失效, 而颗粒随机均匀分布复合材料则主要由于基体的塑性流动而失效。Trebin^[109]通过分子动力学 + 有限元的方法模拟了原子尺度上的裂纹扩展行为。Abraham 等^[110]结合从头算法, 提出宏观/原子/从头分子动力学方法, 利用 24 个并行处理器对脆性断裂进行了更为精细的紧束模型 + 分子动力学 + 有限元模拟。近几年人们又提出了几种分子动力学之间的混合, 比较典型的是 Shimojo 等^[111]提出的可升级分子动力学算法。Kumar^[112]认为可以通过在分子动力学中引入其他理论方法, 诸如团簇变分法以及动力学矩阵法等解决现代分子动力学计算效率的问题。

Tadmor 等人提出了一种混合模型方法^[113,114], 模型中核心部分的临界行为由 MD (分子动力学方法) 模拟实现, 而该核心部分由有限元建立的材料模型围

绕。实际上,该方法是 MD 和 FEM 的混合方法(准连续介质方法——Quasicontinuum Method)。图 8-17a 显示了如何用上述 QC 法揭示晶界位错的产生^[115]。Sansoz 和 Molinari^[115]模拟了一个承受剪力的 $\Sigma 9$ 重位点阵晶界(CSL Sigma = 9)。他们通过原子的重排,降低沿晶界发生塑性变形的剪切应力,即从 5.5 GPa 降到 1.5 GPa。图 8-17b 显示了 I、II、III 三个阶段中原子的相应位置^[115]。 $\Sigma 9$ 重位点阵晶界呈水平且通过模型中心,占据完整面心立方 FCC 点阵位置的原子呈深色,而晶界处及堆垛层错处的原子呈浅色。在第 I 阶段中,因为应力低于 5.5 GPa,没有发生原子重排现象。在第 II 阶段中,由增加的浅色原子数量,可以看到原子的活动性增加,在晶界发生了重排。第 III 阶段显示了堆垛层错从晶界到晶内的发射。

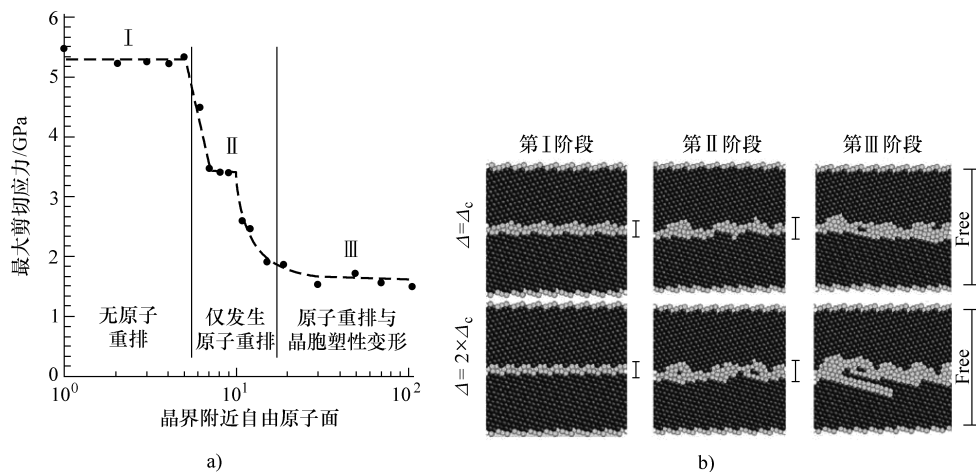


图 8-17 沿铜中 $\Sigma 9$ 重位点阵晶界剪切的准连续介质模拟

- a) 在不同阶段(从 I 到 III)中,可自由移动的原子层数增加
b) 三个阶段在两个不同位移水平(Δ_c 和 $2\Delta_c$, Δ_c 表示最大应力处的临界位移)条件下的晶界活性(浅色原子表示)

尽管目前基于纳米晶体材料微结构的力学性能预测还鲜有报道,但上述纳米晶体材料制备热动力学参数对纳米晶粒尺寸大小与分布的影响以及纳米晶体材料力学性能的模拟研究,为高性能纳米晶体材料的可控制备及其纳米力学行为研究提供了重要的理论基础。在此基础上,通过结合纳米晶材料制备实验过程中热动力学工艺参数的控制,达到纳米晶材料力学性能可控的目的。今后的研究尚需注意以下几个问题:第一,由于研究纳米材料尤其是纳米复合材料细观力学问题的复杂性,仅用一种模拟方法有时在解决问题时会遇到各种各样的困难,因此,不同的研究层次需要采取不同的研究方法。第二,目前纳米材料研究中各层次的联系还不够紧密,各层次之间还缺乏系统的研究,还找不到一个由微观参数到宏观性能指标的定量的科学准则来指导材料设计。所以,如何发展一种新型的多尺度模拟方法,使不同模拟层次相耦合,建立计算机模拟的统一模型,成为纳米材料

设计发展的关键^[116]。第三,应该进一步加强纳米材料实验和基础强化理论的研究,以使纳米科技更好地应用于工程实际。

8.4 耐磨微/纳米结构涂层性能控制实例

对于反应溅射沉积法而言,脉冲等离子体的高离子束能量和离子束流量的应用仍然是一个新的领域。只有数量非常有限的涂层材料,例如 Cr-Al-N^[117], TiC^[118], TiO₂^[119,120], BN^[121], Al₂O₃^[122]在某些方面已经得以研究。在该领域更多的研究要放在更好地理解脉冲等离子体特性及其对薄膜结构和性能的影响方面。了解这些状态特性的一种方法是采用实验室测量与理论计算,目的是用静电四极等离子分析仪 EOP (Electrostatic Quadrupole Plasma Analyzer) 来表征等离子体区内阳离子的能量和流量的变化。因此,使用脉冲闭合场非平衡磁控反应溅射 P-CFUBMS (Pulsed Closed-Field Unbalanced Magnetron Sputtering) 方法沉积 Cr-Al-N 薄膜时,可以通过控制离子束轰击能量和离子束流量来沉积纳米结构的薄膜。

Lin 等人^[123]首先研究了在脉冲闭合磁场双磁控溅射 Cr-Al-N 薄膜时的离子束能量和流量的变化。发现在正脉冲开始时,对于靶将产生过大的阳极电压冲击,并且过大的阳极电压会导致离子束能量的增加,从而增强了离子束对基底的轰击而极大地改善了薄膜的结构和性能^[119,123]。在脉冲闭合磁场双磁控反应溅射时,脉冲放电不但可以改变离子能量,还能改变等离子体内的离子束流量。此外,脉冲闭合场磁控反应溅射时,等离子体成分的变化对于沉积涂层的成分起着重要的作用。当使用 P-CFUBMS 方法沉积 Cr-Al-N 薄膜时,发现涂层成分的变化受等离子体中的 Cr⁺, Al⁺ 和 N⁺ 离子束流量的影响,结果导致薄膜密度、硬度和化学计量比的改善^[117]。其他学者的研究^[124,125]也表明应用脉冲直流偏压控制薄膜性质(如界面结合、织构/结构、形貌及密度等)的重要性。本节以脉冲闭合场非平衡磁控反应溅射沉积纳米结构 Cr-Al-N 耐磨薄膜为例,主要介绍该薄膜的制造工艺参数与涂层微观结构及性能之间的关系,从而达到优化薄膜性能和可控制备的目的。

8.4.1 Cr-Al-N 涂层的微观结构与力学性能

如前所述,使用 P-CFUBMS 时,增大的离子束能量和离子束流量会强烈地影响薄膜的结构和性能。高的离子束能量和离子束流量会产生额外的离子轰击,增大基底原子的活性,减小柱状结构的阴影效应,从而改变薄膜生长的微结构。通过改变 P-CFUBMS 脉冲参数可以产生两种不同能量的离子束,采用两种能量离子束沉积的 Cr-Al-N 膜的横截面 SEM 图像如图 8-18^[123]所示。如在 100kHz 和 1.0ms 异步脉冲调制 Cr 靶和 Al 靶,可以获得能量为 20eV 的离子束,此时可以观察到晶粒尺寸为 60nm 的典型柱状结构,如图 8-18a 所示。另一方面,在 350kHz 和 1.4ms 异步脉冲调制两个靶子获得能量为 150eV 的离子束时,沉积的

薄膜表现出致密的结构, 且具有小于 60nm 的纳米晶和等轴晶晶粒, 如图 8-18b 所示。

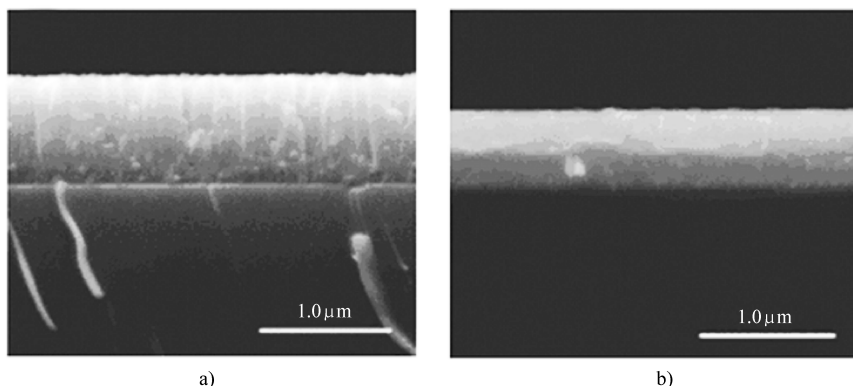


图 8-18 异步沉积 Cr-Al-N 膜的横截面扫描电镜显微照片

a) 100kHz 和 1.0ms (离子束能量 20eV) b) 350kHz 和 1.4ms (离子束能量 150eV)

薄膜生长时若使用高能离子束和离子流轰击, 薄膜的晶粒尺寸和表面粗糙度将会降低。例如, 当在基底区域附近的离子束流量增加 7 倍时, 使用 P-CFUBMS 方法沉积的 Cr-Al-N 薄膜晶粒尺寸和表面粗糙度的比较如图 8-19^[125]所示。图 8-19a 和 8-19b 是利用相对较低的离子束流量沉积的 Cr-Al-N 薄膜的二维和三维 AFM 图像。薄膜的形貌显示了在横纵向具有较大尺寸的晶粒的分散堆积, 说明了该薄膜是一种具有较大平均晶粒尺寸及多孔的结构, 其表面粗糙度大约为 23.45nm。另一方面, 这种堆积越小 (小于 100nm), 在等离子体中的离子束流量增加 7 倍时的薄膜生长越连续, 从而显示出更多的结晶核心和更致密的微结构, 如图 8-19c 和 8-19d 所示。

在反应溅射沉积过程中通过脉冲调制产生的高能离子束轰击可以导致不同的膜表面生长过程。对薄膜最主要的能量冲击是高能离子在近表面区域的直接注入。携带的高能离子可以直接注入生长薄膜的空隙处, 这个过程可以增加薄膜的密度和压应力。传递给薄膜的能量也会导致薄膜生长温度的升高, 有助于表面扩散和松弛, 薄膜中缺陷退火发生率可能要远大于缺陷产生的概率, 由此降低了薄膜内应力。发生这种情况的温度依赖于如下几个因素: 薄膜材料、冲击离子的能量。然而, 随着温度的升高, 热应力也会随之增加^[126]。另一个对薄膜生长的高离子束能量影响是撞击注入, 该过程主要发生在入射离子与薄膜表面原子碰撞的时刻。高能离子能够把表面原子从它们原来的晶格位置撞出, 且使其移动到薄膜晶格结构的空隙处, 从而增加了薄膜密度。由于高能轰击, 在薄膜近表面区域的键合原子可能会再次移动, 从而导致了重新溅射, 这可能会改变薄膜的生长取向且降低沉积效率, 如图 8-18b 所示。Cr-Al-N 膜沉积时, 离子轰击的表面相互作用过程见图 8-20^[127]。

8.4.2 Cr-Al-N 涂层的力学性能

通过靶材的脉冲调制控制离子束能量和离子束流量改善薄膜微结构, 能够有

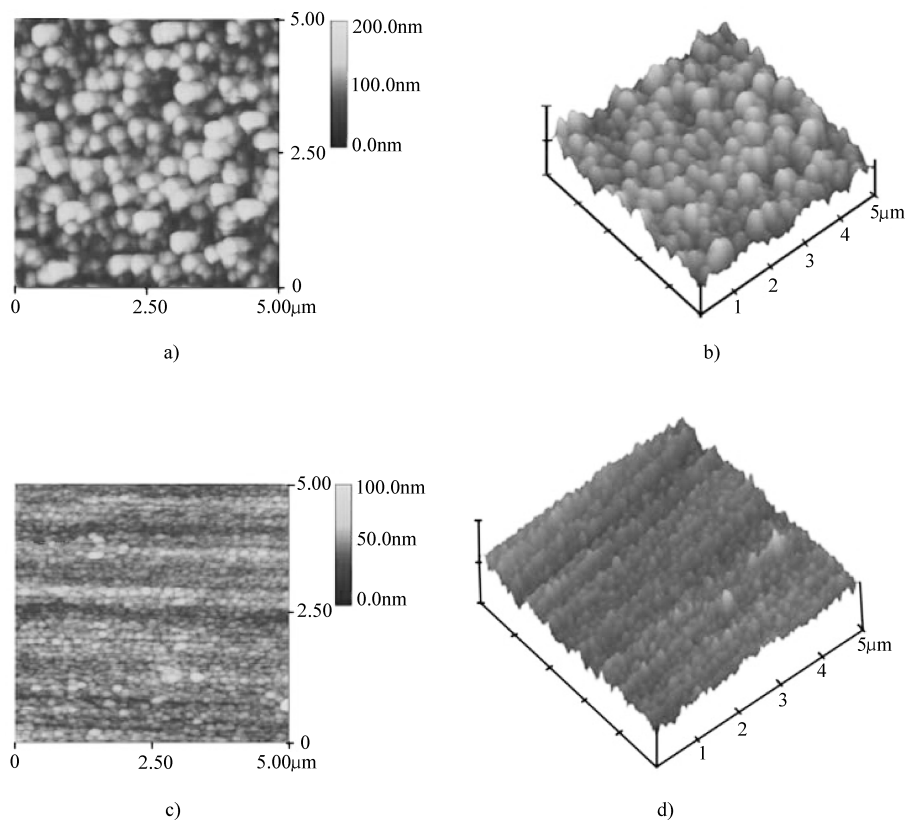


图 8-19 在相对低离子束流量及高离子束流量时沉积的 Cr-Al-N 薄膜的二维和三维 AFM 像
a), b) 低离子束流量 c), d) 高离子束流量 (为 a 中 7 倍)

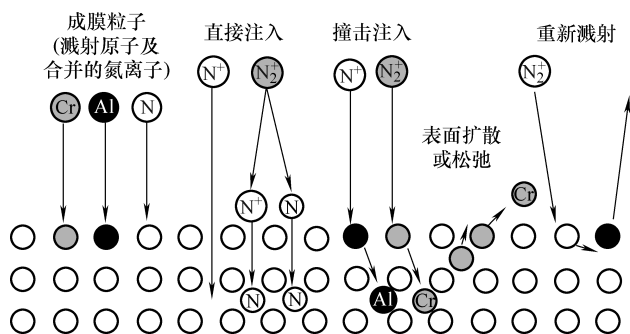


图 8-20 薄膜生长时的表面过程示意图

效地提高其力学和摩擦学性能。由图 8-21^[128]，使用 P-CFUBMS 技术沉积的 Cr-Al-N 膜随着离子束能量从 20eV 增大到 150eV，其硬度随之增大。可以通过 Cr 和 Al 靶的脉冲参数的异步改变获得不同的最大离子束能量^[123]。当在放电等

离子体区的最大离子束能量从 20eV 增加到 150eV，薄膜的硬度也从 34GPa 相应地增大到 48GPa，薄膜的杨氏模量表现出类似的趋势。

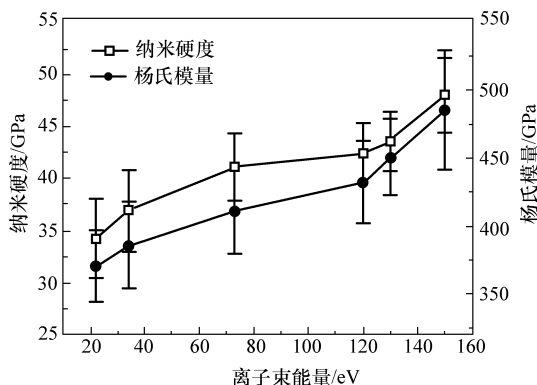


图 8-21 在等离子区以异步方式沉积的 Cr-Al-N 薄膜的硬度与杨氏模量随最大离子束能量的变化

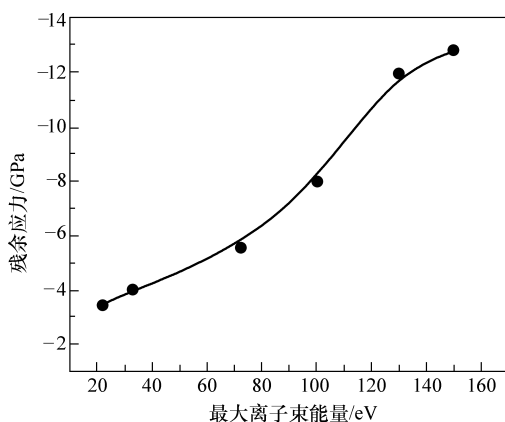


图 8-22 用 P-CFUBMS 法沉积的 Cr-Al-N 薄膜的残余内应力与最大离子束能量的函数曲线

使用高离子束能量和离子束流量轰击得到的改性薄膜的硬度与其致密微结构和减小的纳米晶粒尺寸直接相关。根据 Hall-Petch 关系^[129,130]，材料硬度随着晶粒尺寸的减小而增大，由此产生的内残余应力的影响也需要考虑。倘若轰击离子的能量足够高，轰击注入生长薄膜中的离子会导致更多的缺陷混合，而位错、点缺陷、气孔等缺陷密度对薄膜应力状态有较大的影响。由 P-CFUBMS 法制备的 Cr-Al-N 薄膜面内残余应力随放电等离子体区内最大离子束能量的变化，如图 8-22^[128]所示。内应力随着等离子区的最大离子束能量的增大而增大，并且当离子束能量在 72~130eV 之间时，内应力迅速增加。以 150eV 的离子束能量沉积的薄膜显示了约高达 13GPa 的残余应力。既然应力是由于晶格中远离平衡位置的原子之间的平均距离的变化引起，材料的弹性响应将会随之改变，因而

容易理解高压压缩应力材料表现出高硬度的原因。同样,在高压压缩应力材料中的高缺陷密度将会限制塑性流动,因此是提高硬度的一个主要因素^[126]。

硬膜的抗磨性是由很多因素决定的,例如接触表面形状、表面粗糙度、外载荷、界面结合强度等。通常对于具有优良表面加工精度和较高界面结合力的硬膜,磨损机制主要由对磨材料与涂层之间的相互作用决定。另一方面,如果薄膜与基底之间的界面结合强度较低,则薄膜的磨损性能将完全由膜/基结合强度控制。以异步方式沉积的 Cr-Al-N 薄膜的稳态摩擦因数及计算的磨损率随最大离子束能量的变化如图 8-23^[128]所示。由图可知,Cr-Al-N 薄膜的稳态摩擦因数和磨损率随着最大离子束能量的增大而增大。

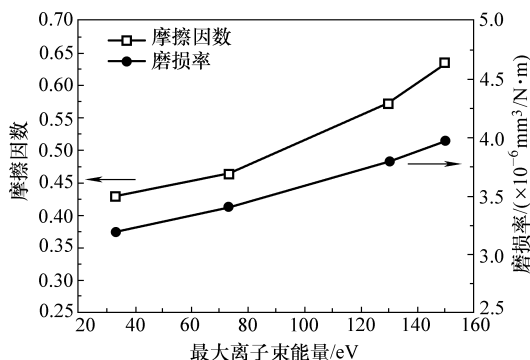


图 8-23 以异步方式沉积的 Cr-Al-N 薄膜的摩擦因数和磨损率随最大离子束能量的变化曲线

图 8-24^[128]是以不同离子束能量沉积的 Cr-Al-N 薄膜与 1mm WC 磨球在 3N 载荷作用下,滑动磨损 100m 后磨损痕迹的光学显微照片。最大离子束能量为 23eV 和 72eV 时沉积的薄膜显示了很好的抗磨损性能,并且在磨痕中没有明显的缺陷(见图 8-24a 和 8-24b)。另一方面,以 150eV 的离子束能量沉积薄膜的磨痕显示了磨粒磨损(黑色区域)和疲劳开裂的特征(见图 8-24c)。

在高离子束能量和离子束流量轰击沉积的情况下,增大的离子束能量和离子束流量能够促进离子对于基体的轰击,增加了基体表面原子的活性,从而可以产生具有小晶粒尺寸和超硬度的致密薄膜(见图 8-21)。以高离子束能量和离子束流量沉积的超硬 Cr-Al-N 薄膜(硬度大于 40GPa)能够改变薄膜与 WC 磨球之间的磨损行为。因为 WC 磨球的硬度(16~20GPa)远低于超硬 Cr-Al-N 薄膜的硬度(48GPa),所以大部分磨料来自 WC 磨球,这可以从 WC 磨球磨损试验后的 SEM 观察加以验证。因此,由于 WC 磨球磨损致使磨球与薄膜接触面积的增加,导致了薄膜稳态摩擦因数的增大,但由于薄膜的超高硬度,薄膜仍具有较低的磨损率。然而,如果在离子束轰击过程中薄膜吸收了过多的离子束能量和离子束流量,则其内残余应力和点缺陷密度将会增大。过高的残余应力和点缺陷密度会减小薄膜韧性,增大薄膜的脆性,从而降低了薄膜的耐磨损性能。因此,为了得到高硬度和高耐磨性的薄膜,使用 P-CFUBMS 法沉积薄膜时需注意

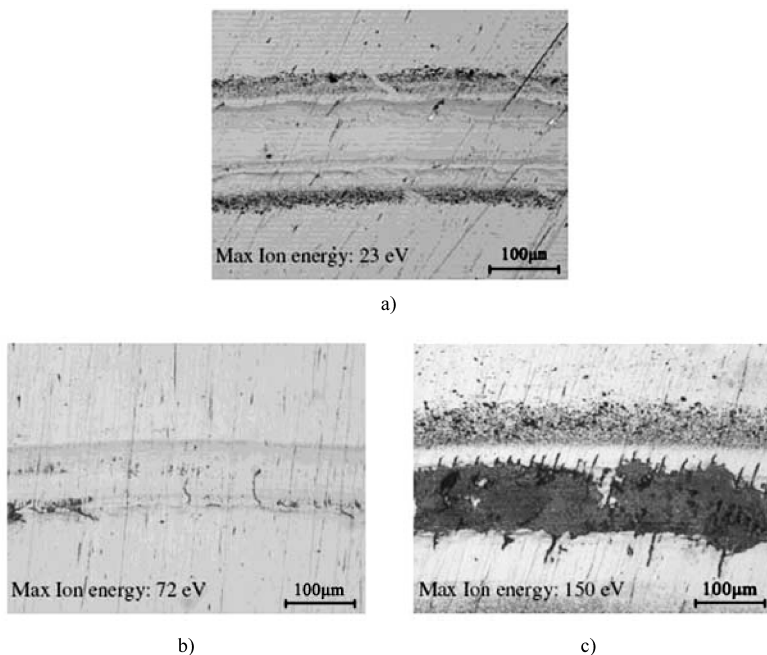


图 8-24 以不同离子束能量沉积的 Cr-Al-N 薄膜与 1mm WC 磨球在 3N 载荷作用下, 滑动磨损 100m 后磨损痕迹的光学显微照片
a) 23eV b) 72eV c) 150eV

控制离子束能量和离子束流量。此外, 由于高能离子束轰击产生的过高平面应力可以通过沉积成分渐变的梯度涂层和改变沉积过程中的脉冲条件加以改善。

迄今为止, 已制备出很多多组分的微纳米结构涂层且在摩擦学方面得以应用。为了设计适合工业应用的纳米结构涂层, 已有研究详细讨论了由各种沉积方法如非平衡磁控溅射 (UBMS)、阴极电弧蒸发 (CAE) 和磁控溅射 (MS) 的混杂涂层沉积系统、脉冲闭合场非平衡磁控溅射 (P-CFUBMS) 以及高能脉冲直流磁控溅射法 (HPPMS) 制备的 Ti-Al-N, Ti-Al-Si-N, Ti-B-C-N, Ti-Si-B-C-N, Cr-Al-N 等纳米结构涂层的制备工艺、微观结构及性能之间的关系。在各种情况下, 都要求这些涂层系统应具有一定的摩擦性能来满足实际应用要求, 如高耐磨性、低摩擦因数、自润滑、高抗氧化和抗腐蚀性能。特别地, 为了满足特殊的摩擦性能应用要求, 薄膜化学特性、磁控管脉冲和闭合场结构均可以作为可控参数来控制涂层的结构和性能。

参 考 文 献

- [1] Zhu X, Birringer R, Herr U, et al. X-ray diffraction studies of the structure of nanometer-sized crystalline materials [J]. Physics Review B, 1987, 35 (7): 9085-9090.
- [2] Thomas G J, Siegel R W, Eastman J A. Grain boundaries in nanophase palladium: High

- resolution electron microscopy and image simulation [J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1990, 24 (1): 201–206.
- [3] Eastman J A, Fitzsimmons M R, Müller – Stach M, et al. Characterization of nanocrystalline Pd by X – ray diffraction and EXAFS [J]. *Nanostructured Materials*, 1992, 1 (1): 47–52.
- [4] Wunderlich W, Ishiday Y, Maurer R. HREM – studies of the microstructure of nanocrystalline palladium [J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1990, 24 (2): 403–408.
- [5] Lupo J A, Sabochick M J. Structure and elastic properties of nanophase silicon [J]. *Nanostructured Materials*, 1992, 1 (2): 131–136.
- [6] Zhang L D, Mo C M, Wang T, et al. Structure and bond properties of compacted and heat – treated silicon nitride particles [J]. *Physica Status Solidi (a)*, 1993, 136 (2): 291–300.
- [7] Li D X, Ping D H, Ye H Q, et al. HREM study of the microstructure in nanocrystalline materials [J]. *Materials Letters*, 1993, 18 (1–2): 29–34.
- [8] 叶恒强, 朱静, 李斗星, 等. 材料界面结构与特性 [M]. 北京: 科学出版社, 1999: 49–54.
- [9] 雷秀娟. 纳米材料的力学性能 [D]. 西安: 西北工业大学, 2001.
- [10] Dong M, Schmauder S. Transverse mechanical behaviour of fiber reinforced composites: FE modelling with embedded cell models [J]. *Computational Material Science*, 1996, 6 (1): 53–66.
- [11] Bagherifard S, Ghelichi R, Guagliano M. A numerical model of severe shot peening (SSP) to predict the generation of a nanostructured surface layer of material [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 204 (24): 4081–4090.
- [12] Li M H, Christofides P D. Modeling and control of high – velocity oxygen – fuel (HVOF) thermal spray: a tutorial review [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2009, 18 (5–6): 753–768.
- [13] Wu D F, Sun Y R, Zhang M. Kinetics study on melt compounding of carbon nanotube/polypropylene nanocomposites [J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2009, 47 (6): 608–618.
- [14] Cho M, Yang S, Chang S, et al. A study on the prediction of the mechanical properties of nanoparticulate composites using the homogenization method with the effective interface concept [J]. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 2011, 85 (12): 1564–1583.
- [15] Hu H R, Onyebuekea L, Abatanb A. Characterizing and modeling mechanical properties of nanocomposites – review and evaluation [J]. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 2010, 9 (4): 275–319.
- [16] Fermeglia M, Priol H. Multiscale molecular modeling in nanostructured material design and process system engineering [J]. *Computers and Chemical Engineering*, 2009, 33 (10): 1701–1710.
- [17] Meyers M A, Mishra A, Benson D J. Mechanical properties of nanocrystalline materials [J]. *Progress in Materials Science*, 2006, 51 (4): 427–556.
- [18] Gleiter H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives [J]. *Nanostructured*

- Materials, 1995, 6 (1-4): 3-14.
- [19] Greer J R, Oliver W C, Nix W D. Size dependence of mechanical properties of gold at the micron scale in the absence of strain gradients [J]. Acta Materialia, 2005, 53 (6): 1821-1830.
 - [20] 吴兴惠, 项金钟. 现代材料计算与设计教程 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2002.
 - [21] 陈舜麟. 计算材料科学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
 - [22] Bielawski M, Chen K Y. Computational Evaluation of adhesion and mechanical properties of nanolayered erosion-resistant coatings for gas turbines [J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2011, 133 (4): 042102-1-042102-7.
 - [23] Hao S Q, Delley B, Stampfl C. Structure and properties of TiN (111)/Si_xN_y/TiN (111) interfaces in superhard nanocomposites: First-principles investigations [J]. Physical Review B, 2006, 74 (3): 035402-1-035402-12.
 - [24] 张向超, 杨华明, 陶秋芬. TiO₂基纳米材料第一性原理计算模拟的研究进展 [J]. 材料工程, 2008, (1): 76-80.
 - [25] 杨小震. 分子模拟与高分子材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2002: 38-81.
 - [26] Huimin Pan, Xiuyong Si. Molecular dynamics simulations of diameter dependence tensile behavior of silicon carbide nanotubes [J]. Physica B: Condensed Matter, 2009, 404 (12-13): 1809-1812.
 - [27] 尚福林, 郭显聪, 北村隆行, 等. 纳米材料力学行为的原子尺度模拟研究 [J]. 力学进展, 2010, 40 (3): 263-283.
 - [28] 周霞, 吴少华, 张仁杰. 镍涂层对碳纳米管/镁复合材料界面结合强度影响的分子动力学模拟 [J]. 计算力学学报, 2013, 30 (S1): 54-57.
 - [29] Sozhamannan G G, Prabu S B, Paskaramoorthy R. Failures analysis of particle reinforced metal matrix composites by microstructure based models [J]. Materials and Design, 2010, 31 (8): 3785-3790.
 - [30] Zhang P, Li F G. Microstructure-based simulation of plastic deformation behavior of SiC particle reinforced Al matrix composites [J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2009, 22 (6): 663-669.
 - [31] Sun C J, Saffari P, Ranade R, et al. Finite element analysis of elastic property bounds of a composite with randomly distributed particles [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, 38 (1): 80-86.
 - [32] Prabu S B, Karunamoorthy L. Microstructure-based finite element analysis of failure prediction in particle-reinforced metal-matrix composite [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 207 (1-3): 53-62.
 - [33] Böhm H J, Eckschlager A, Han W. Multi-inclusion unit cell models for metal matrix composites with randomly oriented discontinuous reinforcements [J]. Computational Materials Science, 2002, 25 (1-2): 42-53.
 - [34] 于敬宇, 李玉龙, 周宏霞, 等. 颗粒尺寸对颗粒增强型金属基复合材料动态特性的影响 [J]. 复合材料学报, 2005, 22 (5): 31-36.
 - [35] 徐绯, 李玉龙, 郭伟国, 等. 颗粒形状、含量和基体特性对金属基复合材料压缩力学行为的影响 [J]. 复合材料学报, 2003, 20 (6): 36-41.
 - [36] Li Y, Ramesh K T. Influence of particle volume fraction, shape, and aspect ratio on the

- behavior of particle – reinforced metal – matrix composites at high rates of strain [J]. *Acta Material*, 1998, 46 (16): 5633 – 5646.
- [37] Tadmor E B, Ortiz M, Phillips R. Quasicontinuum analysis of defects in solids [J]. *Philosophical Magazine A*, 1996, 73 (6): 1529 – 1563.
- [38] Shenoy V B, Miller R, Tadmor E B, et al. An adaptive finite element approach to atomic – scale mechanics [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1999, 47: 611 – 642.
- [39] Rudd R E, Broughton J Q. Concurrent coupling of length scales in solid state systems [J]. *Physica Status Solidi B*, 2000, 217 (1): 251 – 291.
- [40] Kohlhoff S, Gumbsch P, Fischmester H F. Crack propagation in bcc crystals studied with a combined finite – element and atomistic model [J]. *Philosophical Magazine A*, 1991, 64 (4): 851 – 878.
- [41] Shilkrot L E, Miller R, Curtin W A. Coupled atomistic and dislocation plasticity [J]. *Physics Review Letter*, 2002, 89 (2): 025501 – 1 – 025501 – 4.
- [42] 林柏年. 剧烈塑性变形纳米材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [43] Gleiter H. Nanocrystalline materials [J]. *Progress in Materials Science*, 1989, 33 (4): 223 – 315.
- [44] Sanders P G, Eastman J A, Weertman J R. Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium [J]. *Acta Materialia*, 1997, 45 (10): 4019 – 4025.
- [45] Meyers M A, Mishra A, Benson D J. Mechanical properties of nanocrystalline materials [J]. *Progress in Materials Science*, 2006, 51 (4): 427 – 556.
- [46] Lu K. Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids; nanocrystallization, structure, and properties [J]. *Material Science and Engineering*, 1996, 16 (4): 161 – 221.
- [47] Palumbo G, Thorpe S J, Aust K T. On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials [J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1990, 24 (7): 1347 – 1350.
- [48] Gleiter H. Nanostructured materials; basic concepts and microstructure [J]. *Acta Materialia*, 2000, 48 (1): 1 – 29.
- [49] Hahn H, Mondal P, Padmanabhan K A. Plastic deformation of nanocrystalline materials [J]. *Nanostructured Materials*, 1997, 9 (1 – 8): 603 – 606.
- [50] 巴志新, 张振忠, 戴玉明, 等. 块体纳米金属材料力学性能研究进展 [J]. *材料导报*, 2009, 23 (1): 50 – 53.
- [51] Pande C S, Cooper K P. Nanomechanics of Hall – Petch relationship in nanocrystalline materials [J]. *Progress in Materials Science*, 2009, 54 (6): 689 – 706.
- [52] Armstrong R, Codd I, Douthwaite R M, et al. The plastic deformation of polycrystalline aggregates [J]. *Philosophical Magazine*, 1962, 73 (7): 45 – 58.
- [53] Schiøtz J, Tolla F D Di, Jacobsen K W. Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes [J]. *Nature*, 1998, 391: 561 – 563.
- [54] Argon A S, Yip S. The strongest size [J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2006, 86 (11): 713 – 720.
- [55] Schiøtz J, Vegge T, Tolla F D Di, et al. Atomic – scale simulations of the mechanical deformation of nanocrystalline metals [J]. *Physical Review B*, 1999, 60 (17): 11971 – 11983.

- [56] Wei Y J, Anand L. Grain – boundary sliding and separation in polycrystalline metals: application to nanocrystalline fcc metals [J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2004, 52 (11): 2587 – 2616.
- [57] William D. Callister, Jr. Materials Science and Engineering: An Introduction [M]. 7th Edition, New York: John Wiley & Sons, 2006.
- [58] Zhang S, Sun D, Fu Y Q, et al. Toughening of hard nanostructural thin films: a critical review [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 198 (1 – 3): 2 – 8.
- [59] Vepřek S, Nesládek P, Niederhofer A, et al. Recent progress in the superhard nanocrystalline composites: towards their industrialization and understanding of the origin of the superhardness [J]. Surface and Coating Technology, 1998, 108 – 109: 138 – 147.
- [60] Vepřek S, Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings [J]. Thin Solid Films, 1995, 268 (1 – 2): 64 – 71.
- [61] Vepřek S. The search for novel, superhard materials [J]. Journal of vacuum science and Technology A, 1999, 17 (5): 2401 – 2420.
- [62] Vepřek S. Conventional and new approaches towards the design of novel superhard materials [J]. Surface and Coating Technology, 1997, 97 (1 – 3): 15 – 22.
- [63] Vepřek S, Niederhofer A, Moto K, et al. Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc – TiN/a – Si₃N₄/a – and nc – TiSi₂ nanocomposites with HV = 80 to $\geq$ 105 GPa [J]. Surface and Coating Technology, 2000, 133 – 134: 152 – 159.
- [64] Vepřek S. Recent attempts to design new super – and ultrahard solids leads to nano – sized and nano – structured materials and coatings [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, 11 (1): 14 – 35.
- [65] Vepřek S, Haussmann M, Reiprich S. Superhard nanocrystalline W₂N/amorphous Si₃N₄ composite materials [J]. Journal of vacuum science and Technology A, 1996, 14 (1): 46 – 51.
- [66] Vepřek S, Zhang R F, Vepřek – Heijman M G J, et al. Search for ultrahard materials and recent progress in the understanding of hardness enhancement and properties of nanocomposites [J]. Solid State Phenomena, 2010, 159: 1 – 10.
- [67] Karvánková P, Vepřek – Heijman M G J, Zindulka O, et al. Superhard nc – TiN/a – BN and nc – TiN/a – TiB_x/a – BN coatings prepared by plasma CVD and PVD: a comparative study of their properties [J]. Surface and Coating Technology, 2003, 163 – 164: 149 – 156.
- [68] Karvánková P, Vepřek – Heijman M G J, Zawrah M F, et al. Thermal stability of nc – TiN/a – BN/a – TiB₂ nanocomposite coatings deposited by plasma chemical vapor deposition [J]. Thin Solid Films, 2004, 467 (1 – 2): 133 – 139.
- [69] Anderson T L. Fracture Mechanics: Fundamental and Applications [M]. Boca Raton: CRCpress, 2005: 27 – 29.
- [70] Nesládek P, Vepřek S. Superhard nanocrystalline composites with hardness of diamond [J]. Physica Status Solidi A, 2000, 177 (1): 53 – 62.
- [71] Mänling H – D, Patil D S, Moto K, et al. Thermal stability of superhard nanocomposite coatings consisting of immiscible nitrides [J]. Surface and Coating Technology, 2001, 146 – 147: 263 – 267.

- [72] Provenzano V, Holtz R L. Nanocomposites for high temperature applications [J]. Materials Science and Engineering A, 1995, 204 (1-2): 125-134.
- [73] Mitterer C, Mayrhofer P H, Bechliesser M, et al. Microstructure and properties of nanocomposite Ti-B-N and Ti-B-C coatings [J]. Surface and Coating Technology, 1999, 120-121: 405-411.
- [74] Ruhle M, Evans A G. High toughness ceramics and ceramic composites [J]. Progress in Materials Science, 1989, 33 (2): 85-167.
- [75] Raddatz O, Schneider G A, Mackens W, et al. Bridging stresses and R-curves in ceramic/metal composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20 (13): 2261-2273.
- [76] Mataga P A. Deformation of crack-bridging ductile reinforcements in toughened brittle materials [J]. Acta Metallurgica, 1989, 37 (12): 3349-3359.
- [77] Hsieh J H, Wang C M, Li C. Deposition and characterization of TaN-Cu nanocomposite thin films [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200 (10): 3179-3183.
- [78] Mishra R S, Mukherjee A K. Processing of high hardness-high toughness alumina matrix nanocomposites [J]. Material Science and Engineering A, 2001, 301 (1): 97-101.
- [79] Musil J, Zeman P. Structure and microhardness of magnetron sputtered ZrCu and ZrCu-N films [J]. Vacuum, 1999, 52 (3): 269-275.
- [80] Musil J, Zeman P, Hruby H, et al. ZrN/Cu nanocomposite film—a novel superhard material [J]. Surface and Coating Technology, 1999, 120-121: 179-183.
- [81] Musil J, Karvankova P, Kasl J. Hard and superhard Zr-Ni-N nanocomposite films [J]. Surface and Coating Technology, 2001, 139 (1): 101-109.
- [82] Musil J, Regent F. Formation of nanocrystalline NiCr-N films by reactive dc magnetron sputtering [J]. Journal of vacuum science and technology A, 1998, 16 (6): 3301-3304.
- [83] Misina M, Musil J, Kadlec S. Composite TiN-Ni thin films deposited by reactive magnetron sputter ion-plating [J]. Surface and Coating Technology, 1998, 110 (3): 168-172.
- [84] Musil J, Polakova H. Hard nanocomposite Zr-Y-N coatings, correlation between hardness and structure [J]. Surface and Coating Technology, 2000, 127 (1): 99-106.
- [85] Musil J, Vlcek J. Magnetron sputtering of films with controlled texture and grain size [J]. Material Chemistry and Physics, 1998, 54 (1-3): 116-122.
- [86] Voevodin A A, Zabinski J S. Supertough wear-resistant coatings with 'chameleon' surface adaptation [J]. Thin Solid Films, 2000, 307 (1-2): 223-231.
- [87] Voevodin A A, Prasad S V, Zabinski J S. Nanocrystalline carbide/amorphous carbon composites [J]. Journal of Applied Physics, 1997, 82 (2): 855-858.
- [88] Zhang S, Fu Y Q, Du H J, et al. Magnetron sputtering of nanocomposite (Ti, Cr) CN/DLC coatings [J]. Surface and Coating Technology, 2002, 162 (1): 42-48.
- [89] Voevodin A A, Zabinski J S. Load-adaptive crystalline-amorphous nanocomposites [J]. Journal of Materials Science, 1998, 33 (2): 319-327.
- [90] Siegel R W. What do we really know about the atomic-scale structures of nanophase materials [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1994, 55 (10): 1097-1106.
- [91] 聂鹏, 王新鑫, 高霁, 等. 基于砂盒法的纳米复合材料分散相粒度分布的分形维数表征 [J]. 机械设计与制造, 2009, (5): 227-228.

- [92] Heermann D W. Computer simulation methods in theoretical physics [M]. Berlin: Springer-verlag, 1996.
- [93] 胡壮麟, 王鲁红, 刘轶. 电子和原子层次材料行为的计算机模拟 [J]. 材料研究学报, 1998, 12 (1): 1-19
- [94] Wolodko J D, Xia Z, Ellyin F. Analysis of Al/Al₂O₃ metal matrix composites under biaxial cyclic loading using a digital image based finite element method [J]. Materials Science and Technology, 2000, 16 (8): 837-842.
- [95] Pradell T, Crespo D, Clavaguera N, et al. Kinetics of microstructural development in nanocrystalline materials [J]. Nanostructure materials, 1997, 8 (3): 345-347.
- [96] Zhoua J Q, Li Z H, R T. A mixtures-based model for the grain size dependent mechanical behavior of nanocrystalline materials [J]. Acta Materialia, 2008, 197 (1-3): 325-336.
- [97] Zhu Y T, Liao X Z, Wu X L. Deformation twinning in nanocrystalline materials [J]. Progress in Materials Science, 2012, 57 (1): 1-62.
- [98] Zhoua J Q, Xu N, Zhu R T, et al. A polycrystalline mechanical model for bulk nanocrystalline materials using the energy approach [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209 (14): 5407-5416.
- [99] Desai T G, Millett P, Wolf D. Is diffusion creep the cause for the inverse Hall-Petch effect in nanocrystalline materials? [J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 493 (1-2): 41-47.
- [100] Cao A J, Wei Y G. Molecular dynamics simulation of plastic deformation of nanotwinned copper [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 102 (8): 083511-1-083511-5.
- [101] 邸玉贤, 计欣华, 李林安. 纳米金属材料宏观弹性模量的数值模拟研究 [J]. 机械强度, 2007, 29 (1): 016-020.
- [102] Zhao S J, Albe K, Hahn H. Grain size dependence of the bulk modulus of nanocrystalline nickel [J]. Scripta Materialia, 2006, 55 (5): 473-476.
- [103] 胡慧芳, 李义兵, 何红波. 分子动力学模拟纳米晶体银的结构和性能 [J]. 化学物理学报, 2000, 13 (3): 293-298.
- [104] Cao A, Wei Y G, Ma E. Grain boundary effects on plastic deformation and fracture mechanisms in Cu nanowires: Molecular dynamics simulations [J]. Physical Review B, 2008, 77 (19): 195429-1-195429-5.
- [105] 梁海戈, 王秀喜, 吴恒安, 等. 纳米铜单晶拉伸力学性能的分子动力学模拟 [J]. 中国科学技术大学学报, 2001, 31 (4): 454-458.
- [106] Schiøtz J, Jacobsen K W. A maximum in the strength of nanocrystalline copper [J]. Science, 2003, 301 (5638): 1357-1359.
- [107] Froseth A G, Derlet H, Van Swygenhoven H. Dislocations emitted from nanocrystalline grain boundaries: nucleation and splitting distance [J]. Acta Materialia, 2004, 52 (20): 5863-5870.
- [108] 王亚男, 陈树江, 董希淳. 位错理论及其应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- [109] Trebin H-R, Mikulla R, Stadler J, et al. Molecular dynamics simulations of crack propagation in quasicrystals [J]. Computer Physics Communications, 1999, 121-122: 536-539.

- [110] Abraham F F. Unstable crack motion is predictable [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2005, 53 (5): 1071–1078.
- [111] Shimojo F, Ebbsjo L L, Kalia R K, et al. Molecular dynamics simulation of structural transformation in silicon carbide under pressure [J]. *Physical Review Letter*, 2000, 84 (15): 3338–3341.
- [112] Kumar V, Singh A K, Kawazoe Y. Smallest magic caged clusters of Si, Ge, Sn, and Pb by encapsulation of transition metal atom [J]. *Nano Letter*, 2004, 4 (4): 677–681.
- [113] Tadmor E B, Ortiz M, Phillips R. Quasicontinuum analysis of defects in crystals [J]. *Philosophical Magazine A*, 1996, 73 (6): 1529–1563.
- [114] Shenoy V B, Miller R, Tadmor E B, et al. An adaptive finite element approach to atomic – scale mechanics—the quasicontinuum method [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1999, 47 (3): 611–642.
- [115] Sansoz F, Molinari J F. Incidence of atom shuffling on the shear and decohesion behavior of a symmetric tilt grain boundary in copper [J]. *Scripta Materialia*, 2004, 50 (10): 1283–1288.
- [116] Elliott J A. Novel approaches to multiscale modelling in materials science [J]. *International Materials Reviews*, 2011, 56 (4): 207–225.
- [117] Zhu M, Duo S W, Li T P, et al. Effects of substrate bias voltage on the microstructure of Cr – Al – N coatings [J]. *Key Engineering Materials*, 2008, 373–374: 167–171.
- [118] Aguzzoli C, Figueroa C A, Soares G V, et al. Physicochemical and structural characteristics of TiC and VC thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering [J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 45 (18): 4994–5001.
- [119] Aiempnakit Montri, Helmersson Ulf, Aijaz Asim, et al. Effect of peak power in reactive high power impulse magnetron sputtering of titanium dioxide [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205 (20): 4828–4831.
- [120] Amin A, Köhl D, Wuttig M. The role of energetic ion bombardment during growth of TiO₂ thin films by reactive sputtering [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43 (40): 405303–1–405303–12.
- [121] Jong – Keuk Park, Jong – Young Cho, Hyeong – Tag Jeon, et al. Structure, hardness and thermal stability of TiAlBN coatings grown by alternating deposition of TiAlN and BN [J]. *Vacuum*, 2009, 84 (4): 483–487.
- [122] Musil J, Blazek J, Zeman P, et al. Thermal stability of alumina thin films containing γ – Al₂O₃ phase prepared by reactive magnetron sputtering [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257 (3): 1058–1062.
- [123] Lin J, Moore J J, Mishra B, et al. Examination of the pulsing phenomena in pulsed – closed field unbalanced magnetron sputtering (P – CFUBMS) of Cr – Al – N thin films [J]. *Surface and coating Technology*, 2007, 201 (8): 4640–4652.
- [124] Mitsuo A, Uchida S, Aizawa T. Effect of pulse bias voltage and nitrogen pressure on nitrogen distribution in steel substrate by plasma immersion ion implantation of nitrogen [J]. *Surface and Coating Technology*, 2004, 186 (1–2): 196–199.
- [125] Lin L, Mishra B, Moore J J, et al. Effects of the substrate to chamber wall distance on the structure and properties of CrAlN films deposited by pulsed – closed field unbalanced

- magnetron sputtering (P - CFUBMS) [J]. Surface and Coating Technology, 2007, 201 (16 - 17): 6960 - 6969.
- [126] 弗洛伊德 (Freund L B), 苏雷什 (Suresh S). 薄膜材料—应力、缺陷的形成和表面演化 [M]. 卢磊译. 北京: 科学出版社, 2007.
- [127] Ulrich S, Holleck H, Ye J, et al. Influence of low energy ion implantation on mechanical properties of magnetron sputtered metastable (Cr, Al) N thin films [J]. Thin Solid Films, 2003, 437 (1 - 2): 164 - 169.
- [128] Park In - Wook, Lin J L, Moerbe W C, et al. Nanostructured, multifunctional tribological Coatings [J]. International Journal of Nanomanufacturing, 2007, 1 (3): 389 - 429.
- [129] Lin Chih - Hsiung, Tsai Yan - Zuo, Duh Jenq - Gong. Effect of grain size on mechanical properties in CrAlN/SiN_x multilayer coatings [J]. Thin Solid Films, 2010, 518 (24): 7312 - 7315.
- [130] Chawla V, Jayaganthan R, Chandra R. Microstructural and mechanical properties of sputter deposited TiN/SiN_x multilayer thin films [J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 122 (2 - 3): 424 - 430.

地址：北京市百万庄大街22号
邮政编码：100037

电话服务

服务咨询热线：010-88361066

读者购书热线：010-68326294

010-88379203

网络服务

机工官网：www.cmpbook.com

机工官博：weibo.com/cmp1952

金书网：www.golden-book.com

教育服务网：www.cmpedu.com

封面无防伪标均为盗版



机械工业出版社微信公众号

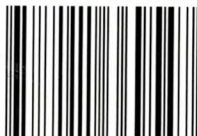


机工教育微信服务号

ISBN 978-7-111-36954-7

策划编辑◎赵志鹏 / 封面设计◎张静

ISBN 978-7-111-36954-7



9 787111 369547 >

定价：39.80元